

**Ein Beitrag zur Gefährdungsabschätzung der Kontamination der Nahrungskette durch
Uran aus phosphorhaltigen Düngemitteln, Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffen**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer
Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Heike Gertrud Irmgard Windmann
aus Herzberg/Harz

1. Referent: apl. Professor Dr. Dr. habil. Dr. h.c.. Ewald Schnug

2. Referent: Professor Dr. Peter Winterhalter

eingereicht am: 30.10.2019

mündliche Prüfung (Disputation) am: 12.12.2019

Druckjahr 2020

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank nachstehenden Personen entgegen bringen, ohne deren Mithilfe diese Arbeit niemals zustande gekommen wäre:

Besonders bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. mult. Ewald Schnug vom Institut für Pflanzen- und Bodenkunde des Julius-Kühn-Institutes Braunschweig, der das Thema vergab und die Arbeit durch sein stetiges Engagement und freundliche und geduldige Unterstützung voranbrachte.

Mein weiterer Dank gilt Frau Dir. & Prof. Dr. Silvia Haneklaus, auf deren Hilfsbereitschaft und wissenschaftliche Betreuung ich immer zählen konnte.

Meinen besonderen Dank für die Zuarbeit zu dieser Arbeit bringe ich Frau Dr. Miyuki Maekawa (Element- und Isotopenanalyse), Herrn Dr. Liankai Zhang (Vegetationsversuch mit Uran-Isotopen) und Frau Lisa Schallwig (Perkolationversuch) entgegen. Herr Prof. Dr. Alok Srivastava stand mir bei Fragen des Arbeits- und Strahlenschutzes beratend zur Seite.

Ein herzlicher Dank gilt Frau Eva Abramowski für die Mithilfe bei der Durchsicht, Formatierung und dem Layout dieser Arbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei meiner Familie, insbesondere meinem Ehemann Holger, für die fortwährende Hilfsbereitschaft, Unterstützung und Geduld, die mir meine Promotionszeit sehr erleichtert hat.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 9 |
| 2 | Rationale | 13 |
| 3 | Material und Methoden | 18 |
| 3.1 | Herkunft der Proben von Phosphatdüngern und phosphathaltigen Nahrungs- und Futtermittelzusatzstoffen | 18 |
| 3.2 | Gefäßversuch mit U-Isotopen ^{238}U und ^{235}U | 20 |
| 3.3 | Auswaschungsversuch mit U-Isotopen | 22 |
| 3.4 | Aufbereitung von Düngern, Boden-, Pflanzen- und Sickerwasserproben | 23 |
| 3.5 | Chemikalien | 24 |
| 3.6 | Dünger- und Bodenanalysen | 27 |
| 3.7 | Pflanzenanalysen | 28 |
| 3.8 | Sickerwasseranalysen | 28 |
| 3.9 | Elementbestimmung in Düngern, Böden, Pflanzen und Sickerwasser | 28 |
| 3.10 | Qualitätssicherung analytischer Daten | 29 |
| 3.11 | Sicherheitsmaßnahmen | 30 |
| 3.12 | Statistik | 34 |
| 4 | Ergebnisse | 37 |
| 4.1 | U- und Schwermetallgehalte in phosphorhaltigen Düngemitteln, Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffen | 37 |
| 4.1.1 | Phosphorhaltige Düngemittel | 38 |
| 4.1.1.1 | Rohphosphate | 39 |
| 4.1.1.2 | Mineralische, organisch-mineralische und Wirtschaftsdünger | 42 |
| 4.1.1.3 | Beziehungen zwischen Elementen in Mineraldüngern | 45 |
| 4.1.1.4 | Multivariate statistische Analyse der Elementmuster von Rohphosphaten | 48 |
| 4.1.2 | Phosphathaltige Futtermittelzusatzstoffe | 52 |
| 4.1.3 | Phosphate für die Lebensmittelproduktion | 54 |
| 4.1.4 | Grenzwertüberschreitungen bei As-, Cd-, Cr-, Pb- und U-Gehalten in Düngemitteln, Lebensmittel- und Futterphosphaten | 55 |
| 4.1.5 | Quantitative Einschätzung von Dünger-, Lebensmittel- und Futtermittelphosphaten als Belastungsquelle für Cd und U in der Nahrungskette | 57 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.2 | Transferstudien mit ^{238}U und ^{235}U im Vegetationsversuch | 59 |
| 4.2.1 | Wiederfindung von ^{235}U in Böden | 60 |
| 4.2.2 | Einfluss von Substrat ^{238}U und ^{235}U auf das Massenwachstum von Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen | 61 |
| 4.2.3 | Konzentrationen an ^{238}U und ^{235}U in Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen auf unterschiedlichen Substraten und Applikation von ^{238}U und ^{235}U | 62 |
| 4.2.4 | Bioakkumulationskoeffizienten für den Transfer von ^{238}U und ^{235}U in Blättern von Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen | 64 |
| 4.2.5 | Verteilung von ^{238}U und ^{235}U in Speicherwurzeln von Radieschen und Karotten | 66 |
| 4.2.6 | Bioakkumulationskoeffizienten für den Transfer von ^{238}U und ^{235}U in Speicherwurzeln von Radieschen und Karotten | 67 |
| 4.2.7 | Aufnahme an ^{238}U und ^{235}U durch Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen | 68 |
| 4.2.8 | Aufnahmekoeffizienten für ^{238}U und ^{235}U durch Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen | 69 |
| 4.3 | Auswaschung von ^{238}U und ^{235}U in einem simulierten Jahresberegnungsversuch | 71 |
| 5 | Diskussion | 76 |
| 5.1 | U- und Schwermetallmittelgehalte in phosphathaltigen Düngemitteln, Lebensmittel- und Futtermittelzusätzen | 76 |
| 5.2 | Bedeutung von Transferstudien mit ^{238}U und ^{235}U im Vegetationsversuch | 79 |
| 5.3 | Gesundheitliche Aspekte der P-Versorgung des Menschen und Variationsbreite der Aufnahme über feste und flüssige Nahrung | 86 |
| 5.4 | Gesundheitliche Aspekte der U-Aufnahme über Nahrung und Wasser | 88 |
| 5.5 | Interaktionen zwischen U, P, Ca und Fe im Humanstoffwechsel | 93 |
| 5.6 | Ganzheitliche Betrachtung von Ernährungsgewohnheiten auf die potentielle Schädigung von diätetischem U | 95 |
| 6 | Zusammenfassung | 99 |
| 7 | Summary | 101 |
| 8 | Literatur | 103 |
| 9 | Anhang | 134 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|-------------|--|----|
| Abb. 1.1 | Phosphor und Uran sind vergesellschaftet. IMC-Agrico Phosphate Processing Plant, Polk County. | 10 |
| Abb. 1.2 | Spuren der Eutrophierung der Ostsee auf der Insel Suomenlinna nahe Helsinki. | 11 |
| Abb. 2.1 | Eintrittspfade von P und U in die Nahrungskette. | 16 |
| Abb. 3.2.1 | Homogenisierung und Dosismessung U-befrachteter "Barrel"- Substrate. | 21 |
| Abb. 3.2.2 | Vegetationsversuch mit U-Isotopen in Mitscherlich- Gefäßen. | 22 |
| Abb. 3.3.1 | Tägliche Perkulationswassergabe im Auswaschungsversuch. | 23 |
| Abb. 3.4.1 | Schälgut von Karottenwurzeln. | 24 |
| Abb. 3.5.1 | ^{235}U Standardlösungen des European Commission Joint Research Centre. | 25 |
| Abb. 3.5.2 | Brennstoffpellet aus Uranoxid. | 26 |
| Abb. 3.11.1 | Direkte Kontaminationsmessung an der Außenseite eines Behälters mit ^{235}U -Stammlösung. | 30 |
| Abb. 3.11.2 | Messung der Gesamtstrahlung an der Außenseite eines Aufbewahrungsbehälters für U-kontaminierten Boden (Barrel-Substrat). | 30 |
| Abb. 3.11.3 | Vergleich der Messung der direkten Kontaminationsmessungen. | 31 |
| Abb. 3.11.4 | Zerfallsreihen von ^{238}U und ^{235}U . | 32 |
| Abb. 3.11.5 | Radon-Messung in einem frisch geöffneten Aufbewahrungsbehälter für den U-kontaminierten Boden und außerhalb der Behälter. | 33 |
| Abb. 3.11.6 | Radon-Emissionen gemessen binnen 2 Wochen in den Räumen des U-Auswaschungsversuches und einem angrenzenden abgeschlossenen Lagerraum des Institutes. | 33 |
| Abb. 3.11.7 | Kontinuierliche Zwangsbe- und -entlüftung. | 34 |
| Abb. 4.1.1 | In Phosphaten nachgewiesene und quantifizierte Elemente. | 37 |
| Abb. 4.1.2 | Häufigkeit der phosphatbezogenen Gehalte an Cd und U in 411 mineralischen P-Düngern mit einem Gehalt von $> 5\% \text{ P}_2\text{O}_5$. | 47 |
| Abb. 4.1.3 | Scree Diagramm der Hauptkomponentenanalyse der Gehalte von 45 Elementen, bestimmt in 150 magmatischen und sedimentären Rohphosphaten. | 49 |
| Abb. 4.1.4 | 3-D Faktorendiagramm (varimax-rotiert) der Ladungen der Konzentrationen von 45 Elementen, bestimmt in 150 magmatischen und sedimentären Rohphosphaten. | 50 |

| | | |
|------------|--|----|
| Abb. 4.1.5 | 2-D Faktorendiagramm (varimax-rotiert) der Ladungen der Konzentrationen von 45 Elementen, bestimmt in 150 magmatischen und sedimentären Rohphosphaten. | 51 |
| Abb. 4.2.1 | Suggestive hormetische und toxische Wirkung von ^{238}U und ^{235}U auf das Wachstum von Radieschen auf Sand. | 61 |
| Abb. 5.2.1 | Genereller Verlauf der oberen Grenzlinien für Haupt- und Spurenelemente sowie prognostizierter Verlauf für Seltene Erden nach Haneklaus et al. (2015). | 85 |
| Abb. 5.6.1 | U im menschlichen Stoffwechsel und Interaktionen mit anderen Elementen (schematisch). | 96 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|------------|---|----|
| Tab. 2.1 | Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln zu technologischen Zwecken. | 15 |
| Tab. 3.5.1 | Langlebige U-Isotope. | 25 |
| Tab. 3.9.1 | Grundeinstellungen des optischen und des Massen-Spektrometers. | 29 |
| Tab. 4.1.1 | Geometrisches Mittel (x_{geo}) und Variationskoeffizient (VC) der Elementkonzentrationen in magmatischen (n=22) und sedimentären (n=128) Rohphosphaten. | 40 |
| Tab. 4.1.2 | Geometrisches Mittel (x_{geo}) und Variationskoeffizient (VC) der Elementkonzentrationen in mineralischen P-Düngern, Wirtschaftsdüngern und organisch-mineralischen Düngern. | 43 |
| Tab. 4.1.3 | Geometrisches Mittel (x_{geo}) und Variationskoeffizient (VC) der Elementkonzentrationen in Lebensmittel- und Futterphosphaten. | 54 |
| Tab. 4.1.4 | Grenzwerte (mg/kg) für As, Cd, Cr, Pb und U in Düngemittel, Futter- und Lebensmittelphosphaten. | 56 |
| Tab. 4.1.5 | Vergleich der geschätzten jährlichen U- und Cd-Einträge aus mineralischen P-Düngern sowie Futter- und Lebensmittelzusatzstoffen in Deutschland. | 58 |
| Tab. 4.2.1 | Wiederfindung von ^{235}U in Versuchsböden. | 60 |

| | | |
|--------------|---|----|
| Tab. 4.2.2 | Mittlere Konzentrationen an ^{238}U und ^{235}U in Böden, Radieschen, Karotten, Sonnenblumen und Senf 49 Tage nach Applikation von $155\mu\text{g}/\text{Gefäß}$ ^{238}U bzw. ^{235}U . | 63 |
| Tab. 4.2.3 | Bioakkumulationskoeffizienten für den Transfer von ^{238}U und ^{235}U in Blätter von Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen binnen einer Versuchsdauer von 49 Tagen. | 65 |
| Tab. 4.2.4 | Konzentrationen an ^{238}U und ^{235}U ($\mu\text{g}/\text{kg}$) in Speicherwurzeln von Radieschen und Karotten und Karottenschalen 49 Tage nach Applikation von $155\mu\text{g}/\text{Gefäß}$ ^{238}U bzw. ^{235}U . | 66 |
| Tab. 4.2.5 | Bioakkumulationskoeffizienten für den Transfer von ^{238}U und ^{235}U in Speicherwurzeln von Radieschen und Karotten und Karottenschalen binnen einer Versuchsdauer von 49 Tagen. | 67 |
| Tab. 4.2.6 | Gesamtaufnahme von ^{238}U und ^{235}U ($\mu\text{g}/\text{Gefäß}$) durch Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen. | 68 |
| Tab. 4.2.7 | Aufnahmekoeffizienten (AK) für ^{238}U und ^{235}U durch Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen bei einer Versuchsdauer von 49 Tagen. | 71 |
| Tab. 4.3.1.a | Auswaschung von P, ^{235}U und ^{238}U in einem simulierten Jahresberegnungsversuch: Gesamtgehalte und Gesamtmengen (Versuchsdauer 12 Wochen). | 73 |
| Tab. 4.3.1.b | Auswaschung von P, ^{235}U und ^{238}U in einem simulierten Jahresberegnungsversuch: Eluatmengen, Gesamtgehalte im Eluat und ausgewaschene Mengen (Versuchsdauer 12 Wochen). | 74 |
| Tab. 4.3.1.c | Auswaschung von P, ^{235}U und ^{238}U in einem simulierten Jahresberegnungsversuch: Anteil ausgewaschener Mengen am Gesamtgehalt und ausgewaschene Mengen je ha (Versuchsdauer 12 Wochen). | 75 |
| Tab. 5.2.1 | U- und Nitratgehalt in Wasser aus süddeutschen Flach- und Tiefbrunnen in 2009 (Schnug and Haneklaus 2015). | 80 |
| Tab. 5.2.2 | Einfluss von U-Applikationen auf den U-Gehalt und biologische Indices in Abhängigkeit von Pflanzenart und –teil, nach Haneklaus und Schnug (2008). | 83 |

1 Einleitung

Vor nunmehr 50 Jahren wurde das Element Schwefel (S) als gelbes Gift bezeichnet (Haneklaus et al. 2008). Derzeit nimmt das Element Uran (U) dessen Platz ein, da jährlich je nach Berechnungsansatz noch bis zu 114 Tonnen U über mineralische Phosphor-Dünger auf landwirtschaftliche Flächen in Deutschland verbracht werden (Schnug 2012), auf diese Weise in den Nahrungskreislauf gelangen und letztendlich die menschliche Gesundheit gefährden können. In sämtlichen Disziplinen der Wissenschaft wie Geologie von Phosphatlagerstätten, Herstellung und Ausbringung von mineralischen Phosphaten in der Landwirtschaft, Gewässerkunde, Ernährung von Mensch und Tier sowie Gesundheit sind Aspekte der U-Belastung eng an den Nährstoff Phosphat gekoppelt (Abb. 1.1).

Entdeckt wurde das Element Phosphor (P) 1669 durch den Chemiker Hennig Brand. Nur 350 Jahre später stellt die Endlichkeit dieser unersetzlichen Ressource eine globale Herausforderung für die Nahrungsmittelsicherheit zukünftiger Generationen dar. Der jährliche globale Verbrauch an P beträgt 156 Millionen Tonnen. Rein statistisch betrachtet wären die geogenen P-Vorräte in 115 Jahren verbraucht (Ulrich 2013, Schnug et al. 2003).

Ein nachhaltiger Umgang mit der Ressource P sollte daher selbstverständlich sein, um die Nahrungsmittelsicherheit zukünftiger Generationen zu gewährleisten. Tatsache ist jedoch, dass insbesondere auf intensiven Großviehbetrieben ein Zuviel an P ein Problem darstellt, da über die Wirtschaftsdünger regelmäßig P in Mengen ausgebracht werden, die den Bedarf der Pflanzen um ein Vielfaches übersteigen (Ulrich 2013). Dies führt zur Anreicherung von Phosphat im Boden und einem gesteigerten Austrag in Oberflächengewässer über Erosion und Oberflächenabfluss. Die Eutrophierung von Binnengewässern und Meeren wie der Ostsee ist ein alltägliches Phänomen geworden (Kremser und Schnug 2002, Abb. 1.2).

Phosphate sind aber auch durch ihre natürliche Vergesellschaftung mit Schwermetallen nicht allein hinsichtlich der Gewässereutrophierung ein Problem für Umwelt und Gesundheit.

Im besonderen Fokus stehen dabei die Elemente Cadmium (Cd) und U (Abb. 1.1).

Während Cd schon seit längerem Gegenstand der gesellschaftlichen und wissenschaftlichen Diskussion ist, hat U in der Forschung bisher weniger Beachtung gefunden.



Abb. 1.1: Phosphor und Uran sind vergesellschaftet. IMC-Agrico Phosphate Processing Plant, Polk County (Connet 2001).

Nicht nur P, sondern auch U unterliegt dem Austrag in Gewässer. So wird in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft vermehrt ein erhöhter U-Gehalt in Flachbrunnen im Vergleich zu Tiefbrunnen gefunden (Schnug und Haneklaus 2015). Geogen bedingte Anreicherungen von U liegen in diesen Gebieten nicht vor (Utermann und Fuchs 2008). Rogasik et al. (2008) bestimmten eine fehlende Menge an U von 0,13-0,20 mg/kg U als Ergebnis der berechneten und tatsächlichen Anreicherung von U durch P-Düngung in verschiedenen Dauerdüngungsversuchen und gehen davon aus, dass diese Menge an U aus den Böden ausgewaschen wurde.

Ein Zuviel an P kann auch bei der Phosphataufnahme über Nahrungsmittelprodukte festgestellt werden, denn diese hat sich seit den 1990er Jahren verdoppelt (Rindlisbacher 2012). Weitgehend unbekannt ist bislang, in welchem Umfang sich die tägliche U-Aufnahme des Menschen durch den zunehmenden Verzehr von Nahrungsmitteln, denen P-haltige Zusatzstoffe zugesetzt wurden, erhöht, da bei P-haltigen Futtermittel- als auch Lebensmittelzusatzstoffen Rohphosphate mit variierenden Gehalten zum Einsatz kommen.

Mittlerweile liegen umfangreiche Untersuchungen zum U-Gehalt in mineralischen und organischen Düngemitteln vor (Schnug et al. 2019a, Kratz et al. 2008), während Angaben zum U-Gehalt in Futter- und Lebensmittelzusatzstoffen rar sind und diese zudem nicht deklarationspflichtig sind. Somit ist es derzeit nicht möglich, den Beitrag dieser Stoffe an der täglichen Gesamt-U-Aufnahme durch Mensch und Tier abzuschätzen.

Phosphate sind insgesamt die wichtigste Quelle für die Kontamination der Nahrungskette mit unerwünschten Elementen. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die verfügbaren Daten über das Elementinventar von Phosphaten verschiedenster Herkunft und Anwendungsbestimmungen zusammenzustellen und Strukturen in der Beziehung der Elemente untereinander zu analysieren.

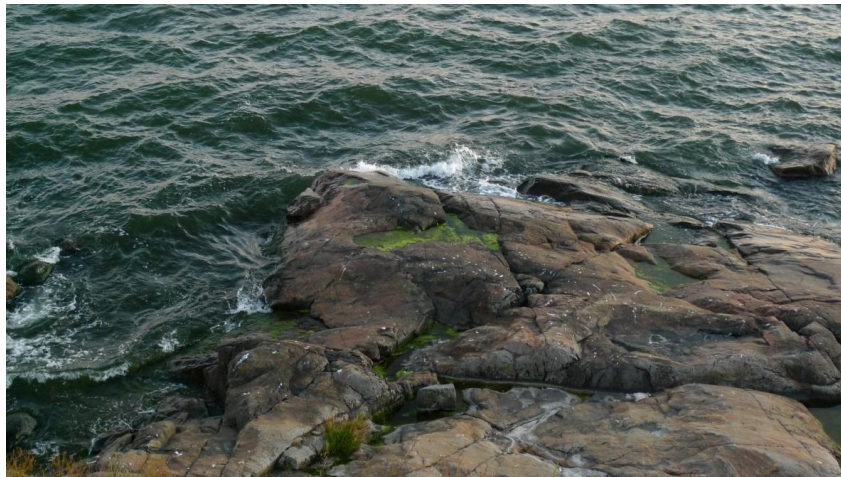


Abb. 1.2: Spuren der Eutrophierung der Ostsee auf der Insel Suomenlinna nahe Helsinki.

Eine weitere offene Forschungsfrage ist der Beitrag des aktuellen U-Eintrags aus der mineralischen und organischen Phosphatdüngung auf die U-Aufnahme von Kulturpflanzen im Verhältnis zur U-Aufnahme aus dem Boden. Hintergrund ist, dass messtechnisch der Gesamt-U-Gehalt in den verschiedenen Matrices bestimmt wird. Im natürlichen Isotopengemisch ist ^{238}U zu 99,27 %, ^{235}U zu 0,72 %, ^{234}U zu 0,0055 % und ^{236}U in Spuren vorhanden. Die Bestimmung des ^{238}U : ^{235}U -Verhältnisses in Böden, Pflanzen und Düngemitteln ist nicht geeignet, um die Herkunft des von der Pflanze aufgenommenen U zu klären, da sich ^{238}U und ^{235}U im sogenannten säkularen Gleichgewicht befinden und damit in ihrem Verhältnis zueinander trotz unterschiedlicher Herkünfte stabil sind (Sattouf 2007).

Im Ergebnis bedeutet dies, dass Herkunft und Transport von U in Ökosystemen nicht mit klassischen Methoden, basierend auf Isotopenverhältnissen untersucht werden kann. Weiteres Ziel dieser Arbeit war es daher, eine Methode zu entwickeln, mit der durch Zusatz isolierter U-Isotope zumindest der Transport von U im System Boden-Pflanze verfolgt werden kann.

Die bisherigen Ausführungen machen deutlich, dass der geogene, landwirtschaftliche und anthropogene P-Kreislauf zusammen mit dem Element U erfolgen muss, um dessen Verbleib in der Umwelt nachvollziehen und quantifizieren zu können. Obwohl die chemische und radiologische Humantoxizität von U bekannt ist, gibt es nur wenige Studien, die sich mit dem Einfluss von Ernährungsgewohnheiten und der Bedeutung einzelner Mineralstoffe wie P, Kalzium (Ca) und Eisen (Fe) auf die Toxizität von U, welches über die tägliche Nahrung aufgenommen wird, beschäftigt.

Als dritter Beitrag soll die Arbeit die verfügbare Literatur auf die Bedeutung der Ernährung hinsichtlich der individuellen Chemoprävention zusammenfassen. Zu diesem Zweck wurde eine Literaturstudie zum Stand des Wissens zur Humantoxikologie von U erstellt, welche Interaktionen mit P, Ca und Fe einschließt, und zusammen mit den Ergebnissen der eigenen Untersuchungen diskutiert.

2 Rationale

Phosphor (P) ist ein für alle Lebewesen essentielles Element, es findet sich in funktionellen biochemischen Bausteinen des Stoffwechsels. P ist lebensnotwendig für die Entwicklung von Knochen und Zähnen, eine normale Milchsekretion und den Aufbau von Muskelgewebe des Menschen (Berdanier 2002). Als Bestandteil der Nukleinsäuren (RNA und DNA) ist P für die genetische Transmission und Kontrolle von Stoffwechselvorgängen auf Zellebene unerlässlich (Berdanier 2002). Des Weiteren ist P für den Erhalt der folgenden Stoffwechselfunktionen notwendig: Energieverwertung, Phospholipidsynthese, Aminosäurestoffwechsel, Proteinsynthese und enzymatische Systeme (Berdanier 2002). Interaktionen mit anderen Elementen bestehen bei der Absorption von Ca, Kalium (K) und Natrium (Na) in synergistischer und bei Fe in antagonistischer Weise; eine positive Beziehung besteht zwischen Magnesium (Mg) und P im Stoffwechsel des Menschen (Berdanier, 2002). Dies bedeutet, dass alle Lebewesen auf eine stetige und ausreichende Zufuhr beziehungsweise Aufnahme von P angewiesen sind. P wird ausnahmslos in Form von Phosphaten aufgenommen und in biochemischen Prozessen und Kreisläufen metabolisiert (Finck 1978). Die für Menschen empfohlene tägliche Menge an P, die aufgenommen werden sollte, variiert zwischen 700 und 1250 mg P. Einen erhöhten Bedarf weisen Jugendliche unter 18 Jahren auf (Berdanier 2002). Nierenkranke müssen insbesondere in der chronischen Endphase der Niereninsuffizienz die P-Aufnahme über die Nahrung limitieren, auch wenn gleichzeitig phosphatbindende Medikamente eingesetzt werden (Berdanier 2002). Besonders P-reiche Nahrungsmittel sind zum Beispiel Frühstücksflocken, Milch, Vollkornbrot, Joghurt und Kakao (Berdanier 2002).

Pflanzen nehmen P als Orthophosphat über die Wurzeln aus der Bodenlösung auf, Tiere und Menschen über die Nahrung. In der Human- und Tierernährung werden den Nahrungs- und Futtermitteln häufig Phosphate zugesetzt. Im ersten Fall werden bei industriell produzierten Nahrungsmitteln die technologischen Eigenschaften gezielt beeinflusst, im zweiten Fall erfolgt dies zur Alimentierung des Phosphorbedarfs. In Lebensmitteln dienen Phosphate als Trennmittel, Stabilisatoren und Verdickungsmittel und man findet sie in Süßigkeiten, Cola-Getränken, Limonaden, Schmelzkäse, Wurst, Backprodukten und vielen Fertiggerichten. In Fleischerzeugnissen dürfen, unabhängig von der chemischen Verbindung, bis zu 5 g Phosphat (entspricht 2,18 g P) pro Kilogramm im Fertigprodukt enthalten sein (Matissek und Steiner 2006). Zum Einsatz kommen folgende Verbindungen: Phosphorsäure (E 338), Natriumphosphate (E 339), Kaliumphosphate (E 340), Calciumphosphate (E 341),

Magnesiumphosphate (E 343), Diphosphate (E 450), Triphosphate (E 451) und Polyphosphate (E452) (Murf 2008). Mit dem Verzehr von 200g Fleischprodukt würde der Mensch demnach bis zu 1000 mg Phosphat oder 437 mg P zusätzlich aufnehmen. Zusammen mit 1 Liter Cola, welche 170 mg P enthält (Hara und Zero 2008), entspräche dies einer Menge, die bereits mehr als 85% des Tagesbedarfes beträgt. In diesem Zusammenhang sei auf die EFSA-Studie verwiesen, der zu Folge der Mensch bis zu 1300 mg P täglich aufnehmen kann ohne negative gesundheitliche Auswirkungen befürchten zu müssen (Murf 2008). Ritz et al. (2012) und Rindlisbacher (2012) führen an, dass sich die Phosphataufnahme seit den 1990er Jahren verdoppelt hat. In Tab. 2.1 sind die gesetzlich zugelassenen Höchstmengen an Phosphatzusätzen zusammengefasst.

Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, dass bis zum Jahr 2011 die gesetzlichen Anforderungen an Zusatzstoffe keine Höchstmengen bei Phosphaten für die Belastung mit gesundheitsrelevanten Schwermetallen definierten (ZVerkV 2011).

In der Tierernährung werden 30 - 50% des täglichen P-Bedarfes vom Tier über die Zugabe mineralischer Phosphate gedeckt (Dobrzanski et al. 2010). Auch bei Phytasezusätzen im Futter von Monogastriern ist eine Beimengung in dieser Höhe notwendig, um den P-Bedarf des Tieres zu decken (Dobrzanski et al. 2010). Zum Einsatz kommen beispielsweise Monokalziumphosphat, Dikalziumphosphat und Kalziumnatriumphosphat, die sich in ihrer Verdaulichkeit unterscheiden, welche bei 50-80% liegt (Poulsen 2007). Höchstmengen von 5000 mg/kg P_2O_5 sind für den Einsatz von Phosphaten als Säureregulatoren in Hunde- und Katzenfutter festgelegt (EC No 1831/2003 2012).

Geologisch bedingt finden sich in Rohphosphaten sedimentären und magmatischen Ursprungs variierende Mengen an Schwermetallen. In den 1970er Jahren gelangte der Cd-Eintrag über Phosphatdüngemittel in den Fokus der Wissenschaft, 30 Jahre später war es die U-Belastung mineralischer Phosphordüngemittel (De Kok und Schnug 2008 und 2016). So zeigten die Untersuchungen von Schnug und Mitarbeitern, dass die Kulturpflanzen U in nur begrenzter Menge aufnehmen und die U- Aufnahme des Menschen über feste Nahrung dementsprechend gering ist (Hassoun 2012, Hassoun und Schnug 2011). Im Vergleich hierzu stellt das Trinkwasser eine signifikante U-Quelle dar, die die tägliche U-Aufnahme entscheidend beeinflusst (Schnug et al. 2019b).

In Abb. 2.1 werden die Eintrittspfade von P und U in die Nahrungskette dargestellt und typische Konzentrations- beziehungsweise Mengenangaben zusammengefasst. Der Bedarf an

diesen anthropogen über Düngung und Ernährung in die Stoffwechselkreisläufe eingebrachten Phosphate wird über den Abbau von Rohphosphaten gedeckt (Abb. 2.1). Diese sind überwiegend sedimentären Ursprungs und somit häufig mit Schwermetallen, insbesondere U, belastet (Kratz et al. 2008). Dieses U stammt aus dem, während der Genese der Sedimente präsenten, Meerwasser; der Grund ist die hohe chemische Affinität dieser beiden Elemente. Während der Düngemittelherstellung folgt das U dem Phosphat, so dass Triplephosphat regelmäßig den höchsten U-Gehalt aufweist. Rohphosphate und aufbereitete Phosphatdüngemittel sind somit eine signifikante Quelle für den Eintrag von U in die Nahrungskette (Kratz et al. 2008). Nur in Serbien gilt derzeit für Phosphatdüngemittel ein Grenzwert von 129 mg/kg ^{238}U Frischgewicht oder 1.600 Bq/kg (Mitrovic et al. 2015). In anderen Ländern gibt es z.Z. keine Grenzwerte für U in Düngemitteln.

Tab. 2.1: Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln zu technologischen Zwecken (Anlage 4 Teil B zur ZZulV, 2012).

| Zusatzstoff | Lebensmittel | Höchstmenge P_2O_5 (mg/kg) |
|--|--|--|
| Natriumphosphat (E 339) Kaliumphosphat (E 340) Calciumphosphat (E 341) | Sport-Getränke, Tafelwasser | 500 |
| | Getränkeweißer | 30,000 |
| | Getränkeweißer für Automaten | 50,000 |
| | Speiseeis | 1,000 |
| | Desserts | 3,000 |
| | Trockendesserts in Pulverform | 7,000 |
| | Feine Backwaren | 20,000 |
| | Mehl | 2,500 |
| | Mehl, backfertig | 20,000 |
| | Soda bread | 20,000 |
| Diphosphat (E 450) | Flüssigei (Eiklar, Eigelb, Vollei) | 10,000 |
| Triphosphat (E 451) | | |
| Polyphosphat (E 452) | Saucen | 5,000 |
| | Suppen, Brühen | 3,000 |
| | Frühstücksgetreidekost Knabbererzeugnisse | 5,000 |

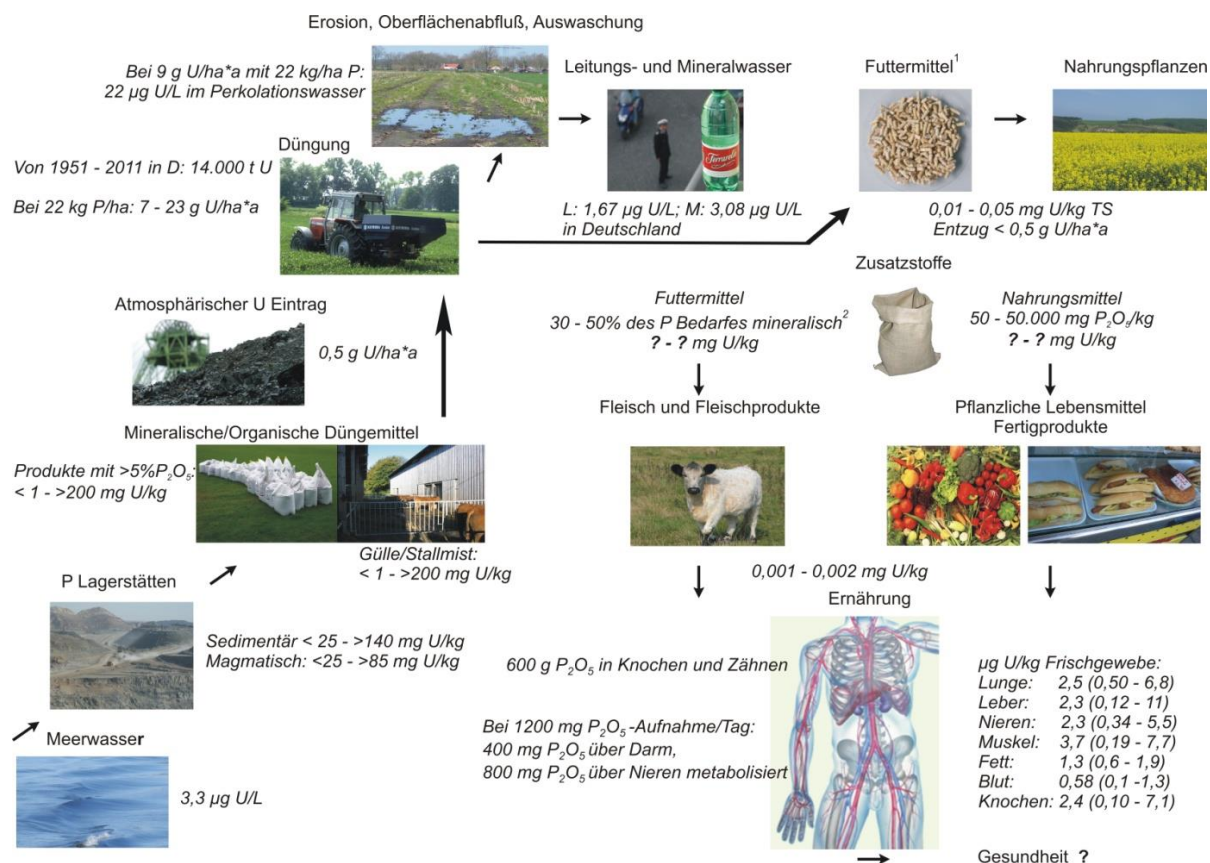


Abb. 2.1: Eintrittspfade von P und U in die Nahrungskette (¹Futtermittel auf pflanzlicher Basis; ²unter Verwendung von Phytasen in der Schweinemast; Quellen: ATSDR, 1999; Dobrzanski et al., 2010; Fisenne et al., 1988; Floege, 2012; Haneklaus und Schnug, 2008; Hassoun und Schnug, 2011; Knolle, 2008; Knolle et al., 2011; Kratz et al., 2008; Laumer, 2007; Merkel et al., 2002; Schnug 2012; ZZuIV, 2012).

Der denkbare Eintragungspfad von U in die Nahrungskette vom Boden in die Pflanze über phosphathaltige Düngemittel ist wegen des hohen Ausschlussvermögens von Pflanzen für U von untergeordneter Bedeutung (Schick et al. 2008). Mit fester Nahrung nimmt der Mensch täglich 2 - 4 µg U auf. Die Höhe der U-Aufnahme insgesamt wird jedoch wesentlich durch die U-Konzentrationen des konsumierten Trinkwassers bestimmt und kann die Aufnahme über feste Nahrung um ein Vielfaches übersteigen (Schnug et al. 2005, Hassoun 2012).

Neben U, welches geogenen Ursprungs ist, beginnt zunehmend U aus Phosphatdüngern zu einer signifikanten Belastung des Trinkwassers zu werden (Knolle et al. 2011; Smidt et al. 2012). Die über die Landwirtschaft eingetragenen U-Frachten sind hinreichend bekannt und lassen sich leicht berechnen, da sowohl der U-Gehalt verschiedener Phosphatdüngemittel in zahlreichen Studien untersucht wurde, als auch die Menge der mit Düngern in die Umwelt verbrachten U-Mengen (Kratz et al. 2008).

Denkbar ist es in diesem Zusammenhang, dass die in der Tierernährung und in der Lebensmittelproduktion eingesetzten Phosphate Vektoren für Schwermetalle sind und so unerkannt U in die Nahrungskette einschleusen (Mitrovic et al. 2015).

IAEA (2009) liefert unter anderem Transferfaktoren für verschiedene Radionuklide im System Boden/Pflanze und Pflanze/Tier. Auffällig ist, dass für den Transfer von U in Milch, Rind- und Schaffleisch Faktoren im Bereich von $0,73-6,1 \cdot 10^{-4}$ ermittelt wurden, beim Schwein ist dieser mit $6,2 \cdot 10^{-4}$ bereits deutlich höher und erreicht Werte von 0,3-1 bei Geflügel und Eiern. Mit Werten von 20-50 für Fisch werden Maximalwerte erreicht. In diesem Zusammenhang sei auf die Studie von Howard et al. (2009) verwiesen, wo sich für den Transfer von U (gemessen als Aktivitätskonzentration) von der Legehenne ins Ei ein Faktor von >1 findet. Sheppard et al. (2010) fanden im Vergleich hierzu einen Transferfaktor auf Basis der U- Gehalte vom Futtermittel ins Ei von 0,0006. Derzeit ist es nicht möglich, die Ursache für diese Diskrepanz zu benennen. Im Gegensatz zu Düngemitteln ist über den U-Gehalt von Futterphosphaten oder den Phosphaten in Lebensmittelzusätzen nur wenig bekannt und in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht.

3 Material und Methoden

Phosphat oder Phosphor?

Im allgemeinen Sprachgebrauch hat sich für phosphorhaltige Düngemittel sowie bei Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffen der Begriff Phosphatdünger, Phosphatfutter und Phosphatzusatz eingebürgert. Angegeben werden die Gehalte bei Düngern, Futtermitteln und Lebensmittelzusatzstoffen traditionell in P_2O_5 (P *2,29), was ein Relikt aus den Zeiten der gravimetrischen Bestimmung des Phosphorgehaltes von Dünge- und Futtermitteln ist (Schnug 1985b). Der ausgewogene oxidische Glührückstand wurde nicht weiter auf rein P umgerechnet. Nur aus psychologischen Gründen wird in der Welt des Dünger- und Futtermittelhandels bis heute noch an dieser arbiträren Dimensionierung festgehalten.

3.1 Herkunft der Proben von Phosphatdüngern und phosphathaltigen Nahrungs- und Futtermittelzusatzstoffen

Die dieser Datensammlung zugrunde liegenden 712 Dünge-, Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffproben stammen aus frühen Lehrsammlungen verschiedener Universitäten, sowie im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte durchgeführten Sammelaktionen bei Düngemittelherstellern und -händlern, sowie der Düngemittelverkehrskontrolle. Details zur Herkunft der einzelnen Proben sind in der als Anhang zu dieser Arbeit beigegebenen SPSS-Datenbank zu entnehmen.

Für den Bestimmungszweck dieser Arbeit sind die wenig überschaubaren Kriterien der DüMV (Anonym 2019a) unerheblich, die Einteilung der hier untersuchten Proben folgt der DüMV lediglich aus systematischen Gründen.

Zu beachten ist, dass die arbiträren Definitionen der DüMV nur einen marginalen wissenschaftlichen chemisch/physikalischen Hintergrund haben, sondern vielmehr nur der Differenzierung von Produkten am Markt dienen (Schnug 2019). In § 4 der DüMV findet sich dann auch die Differenzierung der Handelsdünger von Wirtschaftsdüngern, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln.

620 dieser Proben sind **Phosphatdünger** im Sinne der Düngemittelverordnung (DüMV) von 2012 (Anonym 2019a). Dort sind im Abschnitt 1: Mineralische Einnährstoffdünger 1.2 Vorgaben für Phosphatdünger und Abschnitt 2: Vorgaben für mineralische Mehrnährstoffdünger und Abschnitt 3: Vorgaben für handelbare organische und organisch-mineralische Düngemittel definiert. Entsprechend dieser Definitionen der DüMV (Anonym

2019a) waren 485 der Proben mineralische Handelsdünger und 135 organisch-mineralische Handelsdünger. Zu den untersuchten mineralischen Phosphatdüngern zählen: Aschen aus Klärschlämmen, Diammoniumphosphat (DAP), Dicalciumphosphat (Fleisch-Knochen-Mehle (FKM)), Phosphatgläser (GLAS), Glühphosphate (z.B. Thomasphosphat), Knochenkohlen, Klärschlammaschen, Monoammoniumphosphat, NK-, NP-, PK-, NPK-Mehrnährstoffdünger, Rohphosphate (RP), teilaufgeschlossene Rohphosphate (PARP), Phosphorgips, Phosphorsäure, Superphosphat (SSP); Triple-Superphosphat (TSP).

Bei knapp der Hälfte der Düngemittelphosphate ist die geographische Herkunft des Produktes bekannt, was aber nicht unbedingt gleichzusetzen ist mit der Herkunft der zur Herstellung verwendeten Rohphosphate: 31% der Düngemittelphosphate kommen aus Deutschland. Die Rohphosphate stammen zu fast gleichen Anteilen aus Algerien, Ägypten, Brasilien, China, Curacao, Finnland, Israel, Marokko, Russland, Togo, Tunesien, Togo, Senegal, Südafrika und den USA. Aufgabe dieser Arbeit war es, in dieser Datensammlung spezifische Eigenheiten im Elementmuster von Phosphaten in bestimmte Produkt- oder anwendungsbezogenen Gruppierungen unter Anwendung multivariater statistischer Methoden zu identifizieren.

Nicht im Detail analysiert wird in dieser Arbeit die geographische Herkunft von Rohphosphaten und Phosphatdüngemitteln. Hierzu wird auf die Arbeiten von Killiches (2013), Van Kauwenbergh (1997) und Sattouf (2007) verwiesen.

Konzentrationen an Schwermetallen in einem Düngemittel sagen nur wenig über deren tatsächliche ökologische oder ernährungsphysiologische Relevanz aus, da hier Frachten und nicht Konzentrationen im Fokus einer Beurteilung stehen. Diese Frachten werden hauptsächlich durch die zugeführten Mengen an Phosphat bestimmt und durch das Verhältnis von Schwermetall zu Phosphatgehalt in einem Produkt beschrieben:

$$\text{mg U / kg P}_2\text{O}_5 = 100 / \% \text{ P}_2\text{O}_5 * \text{U}$$

$$\text{mg Cd / kg P}_2\text{O}_5 = 100 / \% \text{ P}_2\text{O}_5 * \text{Cd}$$

Praktische Relevanz bekommt diese Verhältniszahl allerdings nur bei P_2O_5 -Konzentrationen $>5\%$, darunter wird nur der einfache Elementgehalt bewertet (DüMV - Anonym 2019a). Von den 712 für diese Arbeit untersuchten Proben wiesen 548 (77%) einen P_2O_5 Gehalt von $> 5\%$ auf.

Phosphathaltige Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffe sind mit 92 Proben in der Sammlung dieser Arbeit vertreten. Differenziert wurden diese nach ihrem Bestimmungszweck, nämlich als Ergänzungsfutter in der konventionellen oder ökologischen Tierproduktion oder als Hilfsmittel für die Herstellung menschlicher Lebensmittel, wie z.B. Kutterphosphate für die Herstellung von Fleischwaren und als Triebmittel für Backwaren (Prayon 2019 a und b).

3.2 Gefäßversuch mit U-Isotopen ^{238}U und ^{235}U

Prüfsubstrate: Für den Gefäßversuch wurden folgende drei Substrate verwendet:

1. Säuregewaschener Quarzsand, nachfolgend mit dem Kürzel "Sand" bezeichnet: Ton: < 0,01%; pH 6,0; C: < 0,01%; N: < 0,01%; P: < 0,05 mg/100g P_2O_5 (CAL), K: < 0,05 mg/100g K_2O ; U_{gesamt} : 0,30 mg/kg U; U_{EDTA} : < 0,01 mg/kg U; γ -Dosis: 0,08 $\mu\text{Sv/h}$.
2. Boden aus dem A_h -Horizont des Versuchsfeldes "Südfeld" des Institutes für Pflanzenbau und Bodenkunde in Braunschweig (2017) feldfrisch auf 4 mm gesiebt; nachfolgend bei der Darstellung der Ergebnisse mit dem Kürzel "Feld" bezeichnet: Ton: 5 %; pH 6,55; C: 1,2 %; N: 0,07%; P: 10,9 mg/100g P_2O_5 (CAL), K: 40,3 mg/100g K_2O ; U_{gesamt} : 0,84 mg/kg U; U_{EDTA} : 0,05 mg/kg U; γ -Dosis: 0,11 $\mu\text{Sv/h}$.
3. Mischung von U-kontaminierten Böden aus den Forschungsarbeiten von Lamas (2005) und Rivas (2005), nachfolgend mit dem Kürzel "Barrel" bezeichnet: Ton: 5 %; pH 6, 0; C: 1,3%; N: 0,09%; P: 297 mg/100g P_2O_5 (CAL), K: 77 mg/100g K_2O ; U_{gesamt} : 455 mg/kg U; U_{EDTA} : 260 mg/kg U; γ -Dosis: 0,19 $\mu\text{Sv/h}$.

Der Versuch von Lamas (2005) umfasste Ober- und Unterbodenmaterial einer podsolischen Braunerde unter Dauergrünland sowie eines Podsols unter Forst vom Standort "Südfeld", beide jeweils mit einer Kalkungs- und einer P-Düngungsvariante, sowie 4 Kontaminationsstufen mit U_3O_8 in natürlicher Zusammensetzung der U-Isotope.

Das nach Abschluss der Versuche von Lamas (2005) übriggebliebene Bodenmaterial wurde von Rivas (2005) von Wurzelrückständen gesäubert, auf Ebene der Kalkstufen zusammengeführt und homogenisiert. Nach Abschluss der Versuchsarbeiten von Rivas (2005) wurde das verbliebene Bodenmaterial aller Behandlungsvarianten getrocknet und erneut von Wurzelrückständen gereinigt und in luftdichten PE-Tonnen ("Barrels") gelagert. Im Jahre 2017 wurde dann alles noch vorhandene Material für die Versuche der vorliegenden Arbeit zusammengeführt und homogenisiert (Abb. 3.2.1).

Der Versuch hatte insgesamt 36 Versuchsglieder mit je 3 Wiederholungen:

3 Substrate: Sand, Feld, Alter U-Versuchsboden ("Barrel"- Substrat),

4 Spezies: Die Aussaat erfolgte in Pikierkästen auf säuregewaschenem Sand, gut entwickelte Individuen wurden am 26.04.2017 in die Versuchsgefäße pikiert und zwar (Sorte, Sämlinge/Gefäß): Radieschen (Saxa, 40), Karotten (Almaro, 10), Senf (Kiepenkerl, 24), Sonnenblumen (Sonja, 12).

3 U-Gaben: 0, 155 $\mu\text{g}/\text{Gefäß}$ ^{238}U , 155 $\mu\text{g}/\text{Gefäß}$ ^{235}U



Abb. 3.2.1: Homogenisierung und Dosismessung U-befruchteter "Barrel"- Substrate.

Aus den Arbeiten von Lamas (2005) und Rivas (2005) ergab sich bei einem mittleren Bodengehalt von 200 mg/kg U ein mittlerer U-Gehalt im Pflanzenaufwuchs von 0,85 mg/kg U. Die in einer Ampulle Standardlösung (Abb. 3.5.1) enthaltene U-Menge verteilt auf 12 Gefäße ließ daher erwarten, dass die im Pflanzenaufwuchs zu erwartende Konzentrationen an ^{235}U die Bestimmungsgrenzen der ICP-MS übersteigen würden.

Als Versuchsgefäße wurden Standard-Mitscherlich-Gefäße verwendet, in denen über der Bodenplatte 500g säuregewaschener Sand als Drainage eingebaut wurden (Abb. 3.2.2). Darüber befanden sich jeweils 4 kg der Prüfsubstrate. Auf die Oberfläche der Prüfsubstrate wurde am 01.05.2017 nach Auflaufen der Versuchspflanzen je Gefäß 0, 155 μg ^{238}U bzw. 155 μg ^{235}U in 250 mL *aqua bidest* aufgebracht und darüber dann weitere 500g säuregewaschener

Sand als Schutz vor Partikel-Verfrachtung und direkter Berührung verteilt. Bodenproben nach Abschluss des Versuches wurden nur aus der Zone zwischen Drain- und Deckschicht entnommen.

Das Einpflanzen der Versuchspflanzen erfolgte am 26.04.2017, am 15.05.2017 wurden die Pflanzen in allen Varianten auf 4 Individuen vereinzelt. Das Material der Zwischenernte wurde ebenfalls auf ^{238}U und ^{235}U analysiert (s. Tabellen im Anhang). Die Schlussernte erfolgte bei Radieschen und Karotten 49 Tage nach dem Pikieren in die Versuchsgefäße am 19.07.2017, bei Senf und Sonnenblume 48 Tage nach Aussaat am 18.07.2017 (Abb. 3.2.2).

Radieschen wurden in Hypokotyl und Blätter, Karotten in Kraut und Wurzel separiert, Senf und Sonnenblume in Stengel und Blattwerk. Bei Karotten wurde zusätzlich das Schälgut der Wurzeln analysiert (s.u. Abb. 3.4.1).



Abb. 3.2.2: Vegetationsversuch mit U-Isotopen in Mitscherlich- Gefäßen – Endernte des Versuches am 18.07.2017.

3.3 Auswaschungsversuch mit U-Isotopen

Nach Abschluss des Vegetationsversuches wurden die Varianten, die zuvor Senf und Karotten getragen hatten, für einen Auswaschungsversuch verwendet. Diese Varianten wurden gewählt, weil die Bodensäulen dem Augenschein nach am wenigsten durch den Erntevorgang gestört waren.

Jedes Gefäß erhielt über einen Zeitraum von 3 Monaten eine tägliche Beregnungsmenge von 250 mL *aqua bidest*, der Versuch wurde abgeschlossen, als in allen Varianten etwa 4500 mL Sickerwasser aufgefangen worden war (Abb. 3.3.1). Die insgesamt applizierten

Wassermengen betrugen je nach Variante zwischen 10 und 15 L/Gefäß, was bei einer Oberfläche eines Mitscherlich-Gefäßes von 314 cm² einer Niederschlagsmenge von 333-500 mm und einer Versickerung von 143 mm entspricht.

Das Perkulationswasser wurde in PE-Eimern aufgefangen und täglich verwogen. Während der Versuchsdauer wurden insgesamt zu 13 Terminen aus jedem Auffanggefäß ca. 50 mL als Probe entnommen, die in 100 mL PE-Flaschen zur Stabilisierung mit 0,5mL konzentrierter HNO₃ versetzt wurden und bis zur U-Bestimmung an der ICP-MS bei 4 °C im Dunkeln gelagert.



Abb. 3.3.1: Tägliche Perkulationswassergabe im Auswaschungsversuch.

Die zum Probennahmezeitpunkt $T_{n(n=1-13)}$ ausgewaschene Menge an U (Y) in μg berechnet sich dann aus der zum Zeitpunkt $T_{n(n=1-13)}$ im Auffanggefäß gemessenen U-Konzentration ($X_{n(n=1-13)}$) in $\mu\text{g/mL}$ durch Multiplikation mit der zum Zeitpunkt $T_{1n(n=1-13)}$ im Auffanggefäß angesammelten Menge an Sickerwassermenge ($Z_{n(n=1-13)}$) in mL. Bei den Probenahmeterminen T_{2-13} ist jeweils die mit den Aliquoten zuvor entnommene Menge an U zu addieren, um die Gesamtmenge an U, die versickert ist, zu erhalten.

3.4 Aufbereitung von Düngern, Boden-, Pflanzen- und Sickerwasserproben

Bodenmaterial wurde luftgetrocknet, auf 2 mm gesiebt und bis zur Analyse in luftdicht verschlossenen PE-Gefäßen kühl und dunkel gelagert.

Unterirdische **Pflanzenteile** wurden mit *aqua bidest* von anhängendem Bodenmaterial gereinigt und wie oberirdische Pflanzenteile bei 40 °C und Frischluft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Wurzeln von Radieschen und Karotten wurden mit *aqua bidest* von anhängendem Bodenmaterial gereinigt und wie oberirdische Pflanzenteile bei 40 °C und Frischluft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Karottenwurzeln wurden zusätzlich geschält und die Schale separat analysiert (Abb. 3.4.1).

Getrocknetes Pflanzenmaterial wurde in einer RETSCH Schwingmühle MM400 mit Zirkonmahlbesteck pulverisiert und anschließend in PE-Gefäßen kühl und dunkel gelagert.

Wasserproben wurden mit HNO₃ (suprapur) stabilisiert, anschließend in PE-Gefäßen kühl und dunkel gelagert.



Abb. 3.4.1: Schälgut von Karottenwurzeln.

Bei 40 °C und Frischluft getrocknete **Düngemittel** wurden in einer RETSCH Scheibenschwingmühle RS-200 mit Zirkonmahlbesteck pulverisiert und anschließend in PE-Gefäßen kühl und dunkel gelagert.

3.5 Chemikalien

HNO₃ (supra, 69%, Carl Roth), HCl (suprapur, 35%, Carl Roth), H₂O₂ (purissimum, 30%, Sigma-Aldrich) und Ultrapur® Wasser wurden verwendet wie geliefert. Ultrareines Wasser mit einer Leitfähigkeit von <0.054 µS /cm wurde ebenfalls von einem “Merck-Chemicals Milli-Q Academic System” bezogen. Einzelelement Standards für Ge (1000 µg · mL⁻¹) und U (997 µg/mL) wurden von LHG Labs und ²³⁵U (3.9543(12) µmol/g) vom European Commission Joint Research Centre in Geel bezogen (Abb. 3.5.1).



Abb. 3.5.1: ^{235}U Standardlösungen des European Commission Joint Research Centre. Retieseweg 111, B-2440 Geel, Belgien, das hochangereichertes U aus der Wiederaufbereitungsanlage der URENCO im niedersächsischen Gronau u.a. zu Standardlösungen konfektioniert (Anonym 2019b).

Ein Hauptziel dieser Arbeit war es, mittels Isotopenmarkierung zweifelsfrei empirisch nachzuweisen, dass mit der Düngung zugeführtes U von Pflanzen aufgenommen und aus Böden ausgewaschen wird. Nach umfangreichen Studien u.a. von Sattouf (2007) musste jedoch festgestellt werden, dass in der Natur keine für eine klare Nachverfolgung genügend ausgeprägten Variationen des Isotopenmusters bei U vorkommen. Auch eine Verwendung abgereicherten U, ein Abfallprodukt der Urananreicherung, welches seit dem Jahre 2000 aus Angst vor seiner Verwendung in sogenannten schmutzigen Bomben (Hart 2002) selbst für Forschungseinrichtungen kaum oder nur unter schweren Auflagen zu bekommen ist, ist für sichere Tracerversuche nicht geeignet, da sich die Massen von Natururan und ^{238}U nur geringfügig unterscheiden (Tab. 3.5.1). Das in dieser Arbeit verwendete ^{238}U wurde als Uranylorthophosphat ($\text{UO}_2(\text{HPO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) von International Bioanalytical Industries Inc., 3495 North Dixie Hwy. Unit #8, Boca Raton, Florida 33431 (<http://ibilabs.com/uranium-uranyl-thorium-compounds/>) bezogen.

Tab. 3.5.1: Langlebige U-Isotope.

| | Natürliches Uran Isotopengemisch: | Uran-Isotop ^{234}U | Uran-Isotop ^{235}U | Uran-Isotop ^{238}U |
|----------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Atommasse [u]: | 238,02891 | 234,04095 | 235,04393 | 238,05079 |
| Halbwertszeit: | | 245500 Jahre | $7,04(1) \times 10^8$ Jahre | $4,468(3) \times 10^9$ Jahre |
| Anteile: | 100 % | 0,0054(5) % | 0,7204(6) % | 99,2742(10) % |

Versuchstechnisch musste das Hindernis überwunden werden, dass das zur Markierung benutzte U-Isotop in relativ (zum natürlichen Vorkommen) großen Mengen eingesetzt werden musste. U mit höheren Gehalten an ^{235}U wird gemeinhin als angereichert bezeichnet und mit Anreicherungsgraden von 3-5% als Kernbrennstoff und mit mehr als 99% zum Bau von Nuklearwaffen verwendet. Der Versuch, auf 4% angereichertes U aus in den USA erworbenen historischen Artefakten zu gewinnen, (Abb. 3.5.2) scheiterte, weil das ehemalige Werbematerial in den USA zwar frei verkäuflich ist, jedoch ein Export nach Deutschland nicht erlaubt ist.

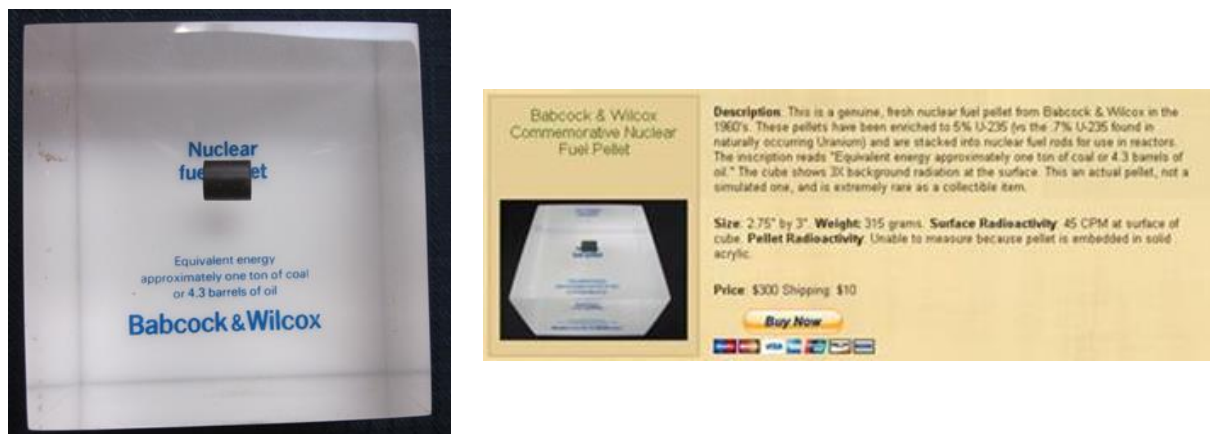


Abb. 3.5.2: Brennstoffpellet aus Uranoxid. In den USA waren Brennstoffpellets aus U_3O_8 , eingegossen in Acrylblöcke, in den Pionierzeiten der Nukleartechnik beliebte Werbegeschenke (Radioactivethings 2019).

Daher wurde trotz der hohen Kosten ^{235}U -Standardlösungen des European Commission Joint Research Centre nicht nur als Standard in der analytischen Massenspektrometrie, sondern auch als Tracer im Vegetations- und Auswaschungsversuch eingesetzt.

Mit einer spezifischen Aktivität von 12,4 kBq/g für das Isotop ^{238}U und 80,0 kBq/g für das Isotop ^{235}U und einer insgesamt in den Experimenten zugesetzten Menge von je 9,26 mg je Isotop ergibt sich in den Behandlungen, einschließlich der für die Kalibrierung des Massenspektrometers erforderlichen Isotopenmengen, eine Gesamtradioaktivität von 858 Bq, was einem Anteil von 8,58% an der Freigrenze für U-Isotope nach PTB (2019) entspricht.

Alle anderen Standardlösungen wurden von der Fa. Carl Roth, Karlsruhe bezogen (ROTI® STAR for ICP, 1000 mg/L).

Aus den Einzelement- Standardlösungen wurden Multielement- Standardlösungen für die zu messenden Elemente hergestellt, mit 1 mg/L Y als internem Standard für die OES und 100 µg/L Ge für die MS.

3.6 Dünger- und Bodenanalysen

Bestimmung des pH-Wertes: elektrochemisch mit der Glaselektrode im 1:10 Extrakt mit 0,01m CaCl₂ (Schnug 1985b)

Bestimmung verfügbaren Phosphats: CAL-Extrakt nach Schüller (1969), P-Bestimmung mit Molybdänblau (Schnug 1985b)

Bestimmung chemischer Elemente im Königswasserextrakt

5 g pulverisierter und getrockneter Boden oder Dünger wurden in einem 100 mL Rundkolben mit 25 mL frisch zubereitetem Königswasser (*aqua regia*; HNO₃ : HCl = 1 : 3, suprapur) versetzt und über Nacht stehen gelassen. Die Mischung wurde sodann 2 h am Rückflusskühler gekocht, anschließend mit Ultrapur® Wasser im Meßkolben auf 100 mL verdünnt und durch einen Papierfilter in PE-Aufbewahrungsflaschen überführt und bis zur Elementbestimmung kühl und dunkel gelagert.

Bestimmung "pflanzenverfügbaren" U im EDTA-Extrakt nach Lakanen und Erviö (1971):

U_{EDTA}

8 g trockene Feinerde werden mit 80 mL EDTA- Lösung in 250 mL-PE-Flaschen für 1 h im Überkopfschüttler extrahiert und anschließend filtriert. 25 mL des Filtrats werden in 100 mL- Bechergläsern auf einem Sandbad bei 170 °C binnen 3 h evaporiert und anschließend im Muffelofen bei 490 °C für 4 h verascht. Die Asche wird 2 h mit 10% HNO₃ extrahiert und zuletzt mit 20 mL Ultrapur® Wasser durch einen Papierfilter gespült.

Für die eigentliche Elementbestimmung an der ICP wurden die Probenlösungen 1:10 mit Aufschlusssäure verdünnt. Für Bestimmungen an der OES wurde eine Mischung von 6 mL HNO₃ und 18 mL mit 72 mL HCl Ultrapur® Wasser verdünnt. Für Bestimmungen an der ICP-MS wurde 1:100 mit einer Mischung aus 69% HNO₃ und HCl Ultrapur® Wasser verdünnt HNO₃ (suprapur, 69%, Carl Roth), HCl (suprapur, 35%, Carl Roth) und H₂O₂ (puriss., 30%, Sigma-Aldrich).

3.7 Pflanzenanalysen

Pflanzenmaterial wurde bei 40 °C für 18 h und Frischluft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. 0,5g getrockneten Materials wurden in einer Teflon-Bombe mit HNO₃ (6 mL) und H₂O₂ (1,5 mL) in einem MARSPress Mikrowellenofen mit folgendem Temperaturprogramm aufgeschlossen: (1) Aufheizen binnen 5 Min. von Raumtemperatur auf 120 °C, nach 2 Min. (2) weiter für 10 Min. Aufheizen bis 200 °C und 15 Min. kochen, dann (3) binnen 30 Min. abkühlen auf 50 °C und nach weiteren 5 Min. und dem Erreichen von Raumtemperatur in 50 mL Meßkolben überführen und mit Ultrapur® Wasser auf 50 mL auffüllen. Anschließend wurde durch einen Sartorius Papierfilter filtriert (Sartorius™ Quantitative Grade 292, ø 5–8 µm).

Für Messungen an der ICP-OES wurden die Probenlösungen 5-fach, für Messungen an der ICP-HR-MS 10-fach mit der Aufschluss-Matrix: 12 mL HNO₃ und 3 mL H₂O₂ plus 85 mL Ultrapur® Wasser verdünnt.

3.8 Sickerwasseranalysen

10 mL Sickerwasser wurden mit HNO₃ (100 µL) und H₂O₂ (100 µL) versetzt und anschließend in einem Metrohm 705 UV Digester für 2 h mit UV-Licht bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurde die Probe mit einem Rotilabo® Spritzenfilter (ø 0.45 µm, CME, Carl Roth) filtriert. Für Messungen an der ICP-MS wurde jeweils 1 mL Aufschlusslösung nach Zusatz von 10 µL einer 100 mg/L Ge Standardlösung mit 2% HNO₃ auf 10 mL aufgefüllt.

3.9 Elementbestimmung in Düngern, Böden, Pflanzen und Sickerwasser

Die ersten Analysen auf Aktinide und Lanthanide erfolgten in den 1980er Jahren mit den sehr zeitaufwändigen Instrumentellen Neutronen Aktivierungsanalysen (INA) im Forschungsreaktor FRG-1 des Forschungszentrums Geesthacht (GKSS; Heiland 1986). Erst ein Jahrzehnt später ermöglichten Optische- und Massen-Spektrometrie im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES und ICP-MS) die Analyse dieser Elemente auch in Routinelabors (Sattouf et al. 2007). Seit 1997 wurden alle Elementbestimmungen am Institut JKI-PB mit Spektrometern der Firma Thermo Fisher Scientific mit Induktiv Gekoppelten

Plasmafackeln durchgeführt, Optische-Emissions- Spektroskopie (ICP-OES) mit einem iCAP 6300 DUO, Massenspektroskopie (ICP-HR-MS) mit einem Element XR (MS).

Das iCAP 6300 DUO war mit einem SpectraCam™ 86 CID-Detektor mit Échelle Gitter und einem “Burgener Teflon Mira Mist” Zerstäuber sowie einer Glas-Zyklon- Zerstäuber kammer von Thermo Fisher Scientific ausgestattet. Das Element XR war mit einem MC-SEV-ICP II-Multiplier (MasCom), a MicroMist / Twister Zerstäubersystem ausgerüstet.

Fackelposition, Linsenparameter (nur MS) und Gasfluss der Zerstäuber wurden täglich auf maximale Empfindlichkeit optimiert und über einen zusammenhängenden Arbeitszeitraum hinweg konstant gehalten (Tab. 3.9.1).

Die routinemäßigen Bestimmungsgrenzen ($y_B + 9 \cdot s_B$; y_B = Mittelwert des Blindwertes, s_B = Standardabweichung des Blindwertes) betrugen für Ca, P, F und Sr im Mittel (mg/L): Ca 0,5, P 0,1, F: 0,1 und für Aktinide und Lanthanide im Mittel: 0,002 µg/L.

Tab. 3.9.1: Grundeinstellungen des optischen (iCAP 6300 DUO) und des Massen-Spektrometers (Element XR).

| Einstellung | iCAP 6300 DUO | Element XR |
|--|----------------------|-------------------|
| RF Generator Leistung (W) | 1150 | 1240 |
| Gasfluss Profil (L/min) | 0,5 | 1,09 |
| Zusätzlicher Gasfluss (L/min) | 0,5 | 0,75 |
| Gasfluss, Kühlfluss jetzt (L/min) | Automatik | 16,0 |
| Geschwindigkeit Peristaltikpumpe (rpm) | 50 | 12 |

Lagen die Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze, wurde ein fiktiver Gehalt in Höhe der halben Nachweisgrenze ($0,5 \cdot (y_B + 3 \cdot s_B)$; y_B = Mittelwert des Blindwertes, s_B = Standardabweichung des Blindwertes) angenommen und für die weiteren Berechnungen herangezogen.

3.10 Qualitätssicherung analytischer Daten

Die Qualitätssicherung der erhobenen analytischen Daten wurde durch die ständige und regelmäßige Teilnahme an WEPAL (Wageningen Evaluation Programme for analytical Laboratories, van Dijk und Houba 1999) und die Einhaltung der Standards der GLP (Hochheimer 2011) gewährleistet.

3.11 Sicherheitsmaßnahmen

Direkte Kontaminationsmessungen: U ist ein natürlich vorkommendes Schwermetall, das biologische Systeme sowohl durch Radioaktivität als auch durch chemische Toxizität schädigen kann. Bei den Experimenten mit U wurden daher regelmäßig direkte Kontaminationsmessungen von Arbeitsfläche und –gerät, Boden und Kleidung mit einem Kontaminationsmessgerät GAMMA-SCOUT (<https://www.gamma-scout.com/DE/Home.php>) durchgeführt (Abb. 3.11.1 - Abb. 3.11.3).



Abb. 3.11.1: Direkte Kontaminationsmessung an der Außenseite eines Behälters mit ^{235}U -Stammlösung. Die Gesamtdosisleistung lag stets im Bereich der Umgebungsstrahlung von 0,06-0,10 $\mu\text{Sv/h}$.



Abb. 3.11.2: Messung der Gesamtstrahlung an der Außenseite eines Aufbewahrungsbehälters für U-kontaminierten Boden (Barrel-Substrat). Auch hier lag die Gesamtdosisleistung im Bereich der Umgebungsstrahlung von 0,06-0,12 $\mu\text{Sv/h}$.



Radonmessungen

Beim radioaktiven Zerfall von ^{238}U und ^{235}U entstehen Isotope des radioaktiven Edelgases Radon (Abb. 3.11.4). ^{222}Rn ist das stabilste dieser Tochterisotope, entsteht aus dem Zerfall von ^{238}U und hat eine Halbwertszeit von 3,8 Tagen. Die besondere Gefahr bei Radon besteht darin, dass es sich als Gas in schlecht belüfteten Räumen ansammeln kann. Radon hat mit einer durchschnittlichen effektiven Dosis von ca. 1,1 mSv/Jahr den größten Anteil an der Strahlenbelastung einer Person insgesamt (terrestrische Strahlung: ca. 0,4 mSv/Jahr, NORM in der Nahrung (Natural Occurring Radioactive Materials; IAEA, 2008) etwa 0,3 mSv/Jahr (Anonym 2019c)). Gesundheitlich gefährlich ist insbesondere Polonium mit seiner starken Alphastrahlung.



Abb. 3.11.3: Vergleich der Messung der direkten Kontaminationsmessungen in einem der Aufbewahrungsbehälter für U-kontaminiertem Versuchsboden (links) direkt auf der Bodenoberfläche. Die Gesamtdosisleistung lag auch hier im Bereich der Umgebungsstrahlung von 0,06-0,12 $\mu\text{Sv/h}$. Im Vergleich dazu eine Messung an einem Artefakt aus U-Glas (rechts).

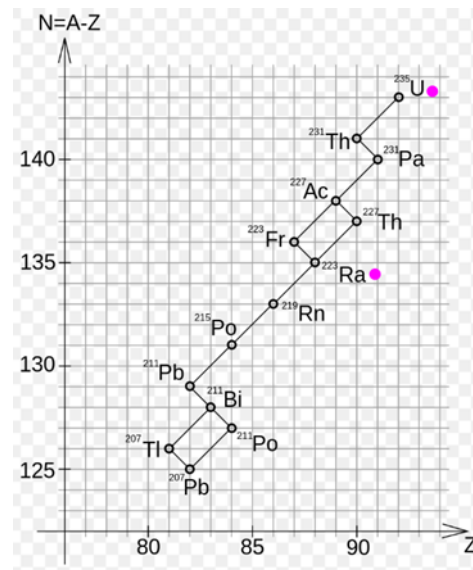
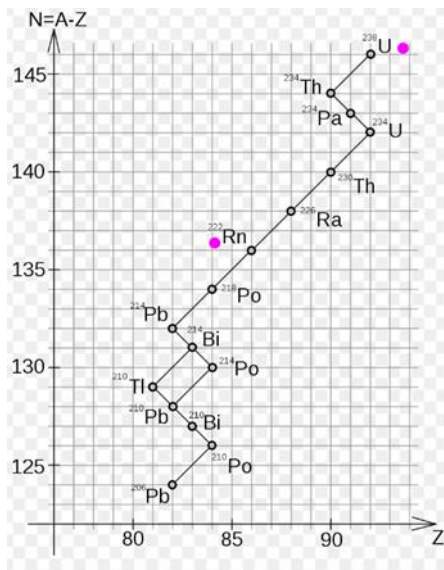


Abb. 3.11.4: Zerfallsreihen von ^{238}U (rechts) und ^{235}U (links), Z zeigt die Ordnungszahl (Protonenanzahl), N die Neutronenanzahl der Isotope (Quelle: Anonym 2019e, verändert)

Im Gewächshaus war wegen der offenen Bauweise und stetigen Durchlüftung keine Gefahr durch Radonansammlung zu befürchten. Anders dagegen in den geschlossenen Lagerräumen für die U-kontaminierten Böden und den Sickerwasserversuch. Hier wurden kontinuierliche Radon-Messungen mit RadonEye+ mit Ionisationskammer-Technologie der Fa. WALTEC (<http://www.waltec.com>) durchgeführt (Abb. 3.11.5).

Die mittlere Radonkonzentration in den Nachbarräumen des Sickerwasserversuches und des Lagerraumes für U-kontaminierten Böden betrug 60 Bq/m^3 (Abb. 3.11.7), was dem für Raumluft charakteristischen Mittelwert in der Literatur entspricht (Anonym 2019d).

Eine hohe Konzentration an Radon ($> 1100 \text{ Bq/m}^3$) fand sich erwartungsgemäß in den Aufbewahrungsgefäßen des kontaminierten ("Barrel") Bodens (Abb. 3.11.5). Innerhalb des Lagerraumes der Gefäße und dem Raum mit den Gefäßen des Sickerwasserversuches lag, bei großen zeitlichen Schwankungen, der Wert stets im Bereich oder $< 200 \text{ Bq/m}^3$ (Abb. 3.11.6). Die derzeit recht kontrovers diskutierten Grenzwerte für Wohnräume liegen zwischen 100 Bq/m^3 (Deutschland) und 1000 Bq/m^3 (Schweiz). Für Arbeitsräume liegen die Grenzwerte etwa 4- fach über denen für Wohnräume (Anonym 2019d).

Durch kontinuierliche Zwangsbe- und entlüftung betrug die Radon-Konzentration in der Luft der Versuchsräume stets weniger als 150 Bq/m^3 (Abb. 3.11.7).



Abb. 3.11.5: Radon-Messung in einem frisch geöffneten Aufbewahrungsbehälter für den U-kontaminierten Boden (links 1170 Bq/m³) und außerhalb der Behälter (rechts 218 Bq/m³).

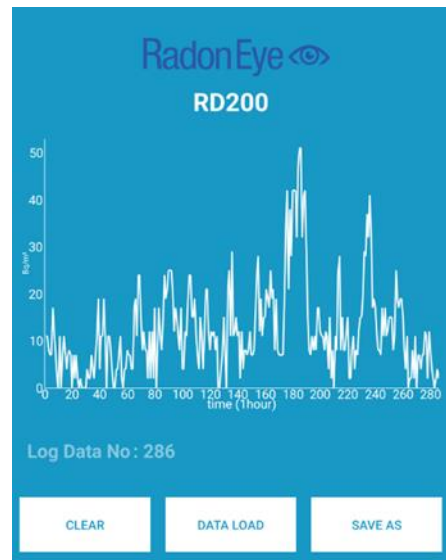
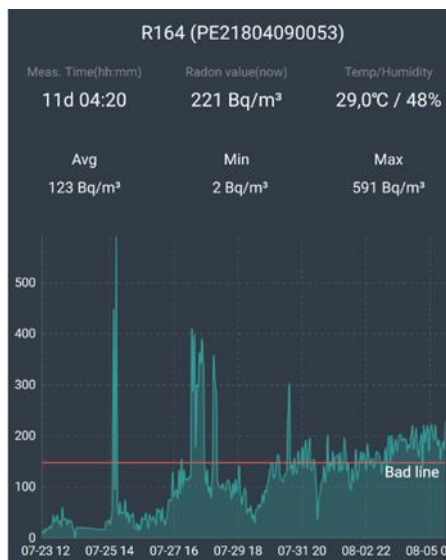


Abb. 3.11.6: Radon-Emissionen gemessen binnen 2 Wochen in den Räumen des U-Auswaschungsversuches (links) und einem angrenzenden abgeschlossenen Lagerraum des Institutes (rechts).



Abb. 3.11.7: Kontinuierliche Zwangsbe- und -entlüftung hielt die Radon Konzentrationen in der Luft der Versuchsräume stets unter 100 mBq/m^3 .

3.12 Statistik

Alle Originaldaten zu dieser Dissertation finden sich als SPSS Systemfiles auf der dieser Arbeit beiliegenden CD.

Statistische Analysen erfolgten mit dem Programmpaket SPSS 17 (SPSS, 2017).

Mittelwerte: Für die Darstellung der Mittelwerte wurde wegen der großen Heterogenität der Datensätze das geometrische Mittel gewählt. Das geometrische Mittel (GM) oder die mittlere Proportionale ist der Mittelwert, den man mithilfe der n-ten Wurzel aus dem Produkt der betrachteten n positiven Zahlen erhält (Schmidt 2019):

$$GM = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \dots \cdot x_n} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n x_i}$$

Das geometrische Mittel ist stets kleiner oder maximal gleich dem arithmetischen Mittel. Der Vorzug des geometrischen vor dem arithmetischen Mittel ist, dass es robuster gegen Extremwerte ist.

Als Maß für die *Streuung der Daten* wird der Variationskoeffizient (VC) angegeben:

$$VC = \frac{s}{\bar{x}}$$

mit s = Standardabweichung und \bar{x} = arithmetisches Mittel

Dabei ist zu beachten, dass, selbst wenn der geometrische Mittelwert "0" ist, ein Variationskoeffizient berechnet werden kann, weil der Nenner dann dem arithmetischen Mittel des Datensatzes entspricht.

Hauptkomponentenanalyse, im Englischen Principle Component Analysis (PCA), zitiert nach Schnug et al. (2017): "Die PCA wird auch als Faktorenanalyse nach dem Hauptachsenmodell bezeichnet (Schuchard-Ficher et al. 1982). Nach Gaensslen und Schubö (1976) hat die PCA zum Ziel, möglichst viele der an einer Anzahl von Untersuchungsobjekten bestimmten Varianz abhängiger Merkmale durch eine geringere Anzahl unabhängiger (orthogonaler, d.h. die Korrelation der Faktoren untereinander ist = 0) Faktoren zu erklären. Im Einzelnen wurde dabei wie folgt vorgegangen:

- Standardisierung der Ausgangsdatenmatrix, so dass $\bar{x} = 0$ und $s^2 = 1$ ist
- Berechnung der Korrelationsmatrix
- Hauptkomponenten- oder Faktorenextraktion mittels PCA:

Hauptkomponenten oder Faktoren sind Linearkombinationen aller Variablen einer Datenmatrix mit der allgemeinen Form:

$$F_A = W_{1A} x_1 + W_{2A} x_2 + \dots + W_{nA} x_m$$

wobei W_{nA} als das Gewicht der Variablen x_m im Faktor A bezeichnet wird.

Die Korrelation zwischen Faktor und Variablen nennt man auch die Ladung einer Variablen auf den Faktor. Die PCA stellt nun einen Algorithmus dar, mit dem die Faktorengewichte für einen Datensatz so gewählt werden, dass die durch einen Faktor erklärte Varianz maximal ist. Die verbleibende nicht erklärte Varianz des Datensatzes ergibt eine Residual-Kovarianzmatrix erster Ordnung, aus der dann nach dem oben beschriebenen Verfahren der zweite bzw. dementsprechend alle weiteren Faktoren extrahiert werden. Die Anzahl der extrahierbaren Faktoren ist maximal gleich der Anzahl Variablen eines Datensatzes. Üblicherweise beschränkt man sie auf die Faktoren mit einem Eigenwert > 1 , wobei unter dem Eigenwert die Summe der quadrierten Ladungen eines Faktors zu verstehen ist (d.h. es werden nur Faktoren mit einem höheren Erklärungswert als der zu berücksichtigenden Variablen, die auf Grund der Standardisierung eine Varianz von 1 haben, berücksichtigt). Nach Gaensslen und Schubö (1976) beträgt bei Verwendung der PCA die Zahl der Faktoren mit einem Eigenwert > 1 ungefähr 1/3 - 1/6 der insgesamt in die Analyse eingebrachten Variablen.

Nach Extraktion aller Faktoren aus einem zu analysierenden Datensatz ergibt sich die Faktorenladungsmatrix, die die Beziehung der ursprünglichen Variablen zu den berechneten Faktoren darstellt. Bildlich können die aus der Vielzahl der Variablen extrahierten Faktoren

auf Grund ihrer Orthogonalität als Achsensystem in einem Punkteschwarm von Messdaten verstanden werden. Entsprechend ihrer Ladung auf die Faktoren ordnen sich die Variablen in dem von den Faktoren aufgespannten Räumen, wobei Anhäufungen von Variablen (Cluster) empirische Einheiten sichtbar machen. Graphisch darstellbar und vom menschlichen Gehirn visuell zu verarbeiten sind jedoch nur Faktorenlösungen mit höchstens 3 orthogonalen Faktoren. Schnug et al. (2007) demonstrierte mit Hilfe der PCA in einem Gedankenspiel die reale Existenz von Hyperräumen in wissenschaftlichen Experimenten. Da das Ziel der PCA die maximale Varianzerklärung in der Gesamtheit der Beobachtungen ist, liegen die berechneten Faktoren notwendigerweise zwischen den Variablenclustern. Mit Hilfe von Algorithmen zur Faktorenrotation werden die Faktoren in ihrer geometrischen Lage so verändert, dass sie nicht zwischen sondern in Variablenclustern zu liegen kommen. Durch die "Varimax Rotation" bleibt die mathematische Aussage der PCA unberührt, die inhaltliche Interpretation wird hierdurch jedoch wesentlich erleichtert. Kausal mit Umweltfaktoren verbundene und auf einen Faktor hochladende Variablen werden als Leitvariablen bezeichnet. Ein Beispiel hierfür wäre der Rb-Gehalt im Aquiferenwasser, der wiederum vom Gehalt des Gesteines an Dreischichttonmineralen abhängt: Rb ist damit das Beispiel einer Leitvariablen, die den Umweltfaktor Bodenart bzw. Ausgangsgestein widerspiegelt (Schnug und Haneklaus 1996).

4 Ergebnisse

4.1 U- und Schwermetallgehalte in phosphorhaltigen Düngemitteln, Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffen

Phosphor ist ein für alle Lebewesen essentielles Element und seine Zufuhr über Phosphate essentieller Bestandteil der Ernährung von Pflanzen, Tieren und Menschen. Bedingt durch ihre Genese sind Phosphate wie kein anderer Nährstoff auch Vehikel für zahlreiche Elemente in die Nahrungskette. Dies sind, neben vielen anderen, vor allem die beiden Schwermetalle Cd und U, von denen U, weil hinsichtlich seiner Signifikanz in Agrarökosystemen bislang am wenigsten bearbeitet, im Fokus dieser Arbeit steht.

Aufgabe des ersten Teils dieser Arbeit war es, die am Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des JKI gepflegte Datenbank mit Elementgehalten in Phosphaten zu aktualisieren und ältere Angaben zu komplettieren und zu verifizieren.

| Hauptgruppen | | Periodensystem der Elemente | | | | | | | | | | | | | | | | Hauptgruppen | | | | | | | |
|--------------|-------------------------------|---|--|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------------|------|
| I | | II | | | | | | | | | | | | | | | | | | III | IV | V | VI | VII | VIII |
| 1. | 1,0 H 1 Wasserstoff | Die Zahl über dem Symbol gibt die Atommasse an (Maßeinheit u). Für schulische Zwecke wurde die Atommasse auf eine Stelle hinter dem Komma gerundet. Die Ordnungszahl (= Kernladungs Zahl) steht unter dem Symbol. | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 4,0 He 2 Helium | | |
| | 6,9 Li 3 Lithium | 9,0 Be 4 Beryllium | Metalle Nichtmetalle Halbmetalle Edelgase | | | | | | | | | | | | | | | | 10,8 B 5 Bor | 12,0 C 6 Kohlenstoff | 14,0 N 7 Stickstoff | 16,0 O 8 Sauerstoff | 19,0 F 9 Fluor | 20,2 Ne 10 Neon | |
| 2. | 23,0 Na 11 Natrium | 24,3 Mg 12 Magnesium | Nebengruppen | | | | | | | | | | | | | | | | 27,0 Al 13 Aluminium | 28,1 Si 14 Silicium | 31,0 P 15 Phosphor | 32,1 S 16 Schwefel | 35,5 Cl 17 Chlor | 40,0 Ar 18 Argon | |
| | 39,1 K 19 Kalium | 40,1 Ca 20 Calcium | 45,0 Sc 21 Scandium | 47,9 Ti 22 Titan | 50,9 V 23 Vanadium | 52,0 Cr 24 Chrom | 54,9 Mn 25 Mangan | 55,9 Fe 26 Eisen | 58,9 Co 27 Kobalt | 58,7 Ni 28 Nickel | 63,6 Cu 29 Kupfer | 65,4 Zn 30 Zink | 69,7 Ga 31 Gallium | 72,6 Ge 32 Germanium | 74,9 As 33 Arsen | 79,0 Se 34 Selen | 79,9 Br 35 Brom | 83,8 Kr 36 Krypton | | | | | | | |
| 3. | 85,5 Rb 37 Rubidium | 87,6 Sr 38 Strontium | 88,9 Y 39 Yttrium | 91,2 Zr 40 Zirkonium | 92,9 Nb 41 Niob | 95,9 Mo 42 Molybdän | [98] Tc 43 Technetium | 101,1 Ru 44 Ruthenium | 102,9 Rh 45 Rhodium | 106,4 Pd 46 Palladium | 107,9 Ag 47 Silber | 112,4 Cd 48 Cadmium | 114,8 In 49 Indium | 118,7 Sn 50 Zinn | 121,8 Sb 51 Antimon | 127,6 Te 52 Tellur | 126,9 I 53 Iod | 131,3 Xe 54 Xenon | | | | | | | |
| | 132,9 Cs 55 Caesium | 137,3 Ba 56 Barium | 175,0 Lu 71 Lutetium | 178,5 Hf 72 Hafnium | 181,0 Ta 73 Tantal | 183,8 W 74 Wolfram | 186,2 Re 75 Rhenium | 190,2 Os 76 Osmium | 192,2 Ir 77 Iridium | 195,1 Pt 78 Platin | 197,0 Au 79 Gold | 200,6 Hg 80 Quecksilber | 204,4 Tl 81 Thallium | 207,2 Pb 82 Blei | 209,0 Bi 83 Wismut | [209] Po 84 Polonium | [210] At 85 Astat | [222] Rn 86 Radon | | | | | | | |
| 4. | [223] Fr 87 Francium | [226] Ra 88 Radium | 89 - 102 | [262] Lr 103 Lawrencium | [261] Rf 104 Rutherfordium | [262] Db 105 Dubnium | [266] Sg 106 Seaborgium | [264] Bh 107 Bohrium | [277] Hs 108 Hassium | [268] Mt 109 Meitnerium | [281] Ds 110 Darmstadtium | [272] Rg 111 Roentgenium | [277] Cn 112 Copernicium | | | | | | | | | | | | |
| | Lanthanoide 57 - 70 | | 138,9 La 57 Lanthan | 140,1 Ce 58 Cer | 140,9 Pr 59 Praseodym | 144,2 Nd 60 Neodym | [145] Pm 61 Promethium | 150,4 Sm 62 Samarium | 152,0 Eu 63 Europium | 157,3 Gd 64 Gadolinium | 159,0 Tb 65 Terbium | 162,5 Dy 66 Dysprosium | 164,9 Ho 67 Holmium | 167,3 Er 68 Erbium | 168,9 Tm 69 Thulium | 173,0 Yb 70 Ytterbium | | | | | | | | | |
| 5. | Actinoide 89 - 102 | | 227,0 Ac 89 Actinium | 232,0 Th 90 Thorium | [231] Pa 91 Protactinium | 238,0 U 92 Uran | [237] Np 93 Neptunium | [244] Pu 94 Plutonium | [243] Am 95 Americium | [247] Cm 96 Curium | [247] Bk 97 Berkelium | [251] Cf 98 Californium | [252] Es 99 Einsteinium | [257] Fm 100 Fermium | [258] Md 101 Mendelevium | [259] No 102 Nobelium | | | | | | | | | |

Abb. 4.1.1: In Phosphaten nachgewiesene und quantifizierte Elemente (farbig hinterlegt; PSE-Quelle: Chemie-Master 2019, verändert).

Abb. 4.1.1 zeigt die 45 Elemente des Periodensystems, die in Phosphaten dieser Arbeit nachgewiesen und quantifiziert wurden. Weiterhin war es Aufgabe dieser Arbeit, Herkunft und verwendungsspezifische Strukturen in den Elementmustern der untersuchten Phosphate zu identifizieren.

Wie bereits in Kap. 3 berichtet, entstammen die 712 Düngemittel-, Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffproben aus frühen Lehrsammlungen verschiedener Universitäten sowie aus, im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte durchgeführten, Sammelaktionen bei Dünge- und Futtermittelherstellern und –händlern einschließlich der Düngemittelverkehrskontrolle.

Die im Folgenden bearbeitete Datenbank des Institutes für Pflanzenbau und Bodenkunde des JKI-PB, die Proben bis zurück in die 1970er Jahre enthält, dürfte z.Zt. nach Gesamtzahl an Datensätzen (712), Anzahl an Herkunftsländern (16) und Anzahl an berichteten Elementen (45) eine der umfangreichsten und diversesten Datensammlungen ihrer Art sein.

Wie bereits in Kap. 3.1 mitgeteilt, war es Aufgabe dieser Arbeit, in der Datensammlung von JKI-PB spezifische Eigenheiten im Elementmuster von Phosphaten bestimmter produkt- oder anwendungsbezogener Gruppierungen unter Anwendung multivariater statistischer Methoden zu identifizieren. Nicht im Detail analysiert wird die geographische Herkunft von Rohphosphaten und Phosphatdüngemitteln. Hierzu wird auf die Arbeiten von Killiches (2013), Van Kauwenbergh (1997) und Sattouf (2007) verwiesen.

Nachfolgend werden zunächst Elementgehalte in Düngemittelphosphaten (Kap. 4.1.1) und anschließend in phosphorhaltigen Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffen (Kap. 4.1.2) auf strukturelle Zusammenhänge in ihren Elementmustern hin analysiert. Details zur Herkunft der einzelnen Proben sind in der, als Anhang zu dieser Arbeit beigegebenen, SPSS-Datenbank zu entnehmen.

4.1.1 Phosphorhaltige Düngemittel

Besondere Popularität im Hinblick auf öffentliche Diskussion und Fachpolitik hat in der Vergangenheit, von den oben genannten Elementen, Cd genossen, wobei marktpolitische Strategien ökologische und gesundheitliche Aspekte ganz offensichtlich überwogen haben (Apuzzo 2018). Vor dem Hintergrund der Rangeleien um Marktanteile sind die meisten Studien zu Elementgehalten in Phosphaten primär produktbezogen und marktanalytisch als naturwissenschaftlich angelegt (Ulrich 2019), woran auch eine Erweiterung der Diskussion

um Grenzwerte für Schadstoffe wie U bislang nichts geändert hat (Ulrich et al. 2014). Eine Gesamtbetrachtung aller in Phosphaten quantifizierbaren Elemente (Abb. 4.1.1) gibt es in der Literatur bislang nicht, allenfalls die von diskreten Elementgruppen wie Aktiniden und Lanthaniden (Emsbo et al. 2015, Khater et al. 2016).

Wie in Kap. 3 berichtet, beschreiben 629 der Datensätze dieser Arbeit Phosphatdünger im Sinne der Düngemittelverordnung (DüMV) von 2012 (Anonym 2019a). Details der Gruppierungen dieser Dünger wurden bereits in Kap. 3.1 mitgeteilt.

4.1.1.1 Rohphosphate

Als ***Rohphosphate*** werden sowohl das Ausgangsgestein für die Produktion von Phosphatdüngern als auch ein in der DüMV definierter Düngemitteltyp bezeichnet, wobei die DüMV ausschließlich weicherdige Rohphosphate für die Düngung saurer Extremstandorte als (bedingt) geeignetes Phosphat für den Handel zulässt (Anonym 2019a). Die Unterscheidung zwischen hart- und weicherdig erfolgt dabei nach DüMV aufgrund des Gesamtgehaltes an Phosphat, das zu mindestens 40% in 2%-iger Ameisensäure löslich sein muss, und eines Siebdurchganges, der 98% bei 0,315 mm und 90% bei 0,16 mm betragen muss. Alle Rohphosphate, die diese Spezifikationen nicht erfüllen, werden als harterdig klassifiziert und sind als Dünger nach DüMV nicht handelsfähig. Diese Rohphosphate werden mit Mineralsäuren aufgeschlossen und zu verschiedensten Phosphat- bzw. phosphathaltigen Düngemitteln weiterverarbeitet (Kratz und Schnug 2006).

Aus mineralogischer Sicht teilen sich Rohphosphate nach ihrer Genese in sogenannte magmatische (Nash 1984) und sedimentäre (McKelvy 1986) Rohphosphate. Aber auch der Phosphor in sedimentären Rohphosphaten entstammt im Ursprung magmatischen Prozessen: dieser Phosphor hat nach seiner Lösung aus primären Mineralien (Apatiten) als Phosphat entweder bereits vielfach biologische Zyklen durchlaufen oder wurde als Phosphorit beziehungsweise Defektapatit gefällt. Letztere bilden die Grundlage sedimentärer Lagerstätten. Mit ihrer hohen Affinität zu Metallen und im steten Kontakt mit mineralstoffreichen Lösungen binden und akkumulieren Phosphorite über lange Zeiträume beträchtliche Mengen anderer Elemente, insbesondere aber Metalle (Kölle 2017).

Magmatische Rohphosphate finden sich bevorzugt in russischen, finnischen und einigen südafrikanischen Lagerstätten, während Lagerstätten in anderen geographischen Regionen fast ausnahmslos sedimentären Ursprungs sind. Weicherdige Rohphosphate entstammen

ausschließlich sedimentären Lagerstätten. Harterdige Rohphosphate nach DüMV kommen auch in sedimentären Lagern vor, sind ansonsten aber immer magmatischen Ursprungs.

In der Tab. 4.1.1 sind die Elementgehalte in 150 Rohphosphaten (128 sedimentäre, 22 magmatische) zusammengestellt. In diesem Teil der Arbeit wurde aus in Kap. 3.12 ausgeführten Gründen das "geometrische" Mittel gewählt. Wie dort bereits ausgeführt ist das geometrische Mittel stets kleiner oder maximal gleich dem arithmetischen Mittel. Der Vorzug des geometrischen vor dem arithmetischen Mittel ist, dass es robuster gegen Extremwerte ist.

Tab. 4.1.1: Geometrisches Mittel (x_{geo}) und Variationskoeffizient (VC) der Elementkonzentrationen in magmatischen (n=22) und sedimentären (n=128) Rohphosphaten.

| Element | Magmatische Rohphosphate | | Sedimentäre Rohphosphate | | Signifikanz ² |
|---------|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| | x_{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | x_{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | |
| Al | 2.726 | 91 | 2.642 | 113 | ns |
| As | 3,33 | 102 | 5,59 | 106 | ns |
| B | 400 | 138 | 398 | 65 | ns |
| Be | 0,488 | 65 | 1,21 | 41 | *** |
| Bi | < BG | 109 | 0,090 | 159 | ns |
| Ca | 201.817 | 48 | 216,225 | 317 | * |
| Cd | 0,397 | 285 | 7,96 | 108 | *** |
| Co | 12,0 | 145 | 1,20 | 248 | *** |
| Cr | 14,7 | 157 | 87,3 | 68 | *** |
| Cu | 34,5 | 83 | 13,7 | 179 | ** |
| Fe | 7.160 | 206 | 2.466 | 269 | * |
| K | 11.393 | 131 | 3.189 | 304 | ** |
| Li | 8,30 | 90 | 6,65 | 105 | ** |
| Mg | 6.630 | 12 | 4.499 | 127 | * |
| Mn | 377 | 86 | 43,9 | 597 | ns |
| Mo | 5,04 | 163 | 3,80 | 91 | *** |
| Na | 841 | 105 | 1.902 | 86 | ns |
| Ni | 14,6 | 305 | 19,8 | 62 | ns |
| P | 141.801 | 29 | 114.373 | 265 | ** |
| Pb | 6,25 | 97 | 5,78 | 239 | ns |
| S | 3.251 | 256 | 14.146 | 125 | * |
| Sb | 0,446 | 232 | 1,16 | 67 | ** |
| Se | 1,60 | 243 | 2,48 | 171 | ns |
| Sn | 0,387 | 282 | 0,219 | 480 | ns |
| Sr | 2.609 | 132 | 878 | 70 | *** |
| Ti | 350 | 67 | 94,9 | 109 | *** |
| Tl | 0,100 | 139 | 0,329 | 126 | ** |
| V | 34,9 | 54 | 53,8 | 90 | * |
| Zn | 58,7 | 24 | 163,9 | 71 | *** |

Tab. 4.1.1 Fortsetzung: Geometrisches Mittel (x_{geo}) und Variationskoeffizient (VC) der Elementkonzentrationen in magmatischen (n=22) und sedimentären (n=128) Rohphosphaten.

| Element | Magmatische Rohphosphate | | Sedimentäre Rohphosphate | | Signifikanz ² |
|--|--------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| | x _{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | x _{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | |
| Lanthanide | | | | | |
| Ce | 198 | 141 | 40,3 | 145 | ** |
| Dy | 19,7 | 87 | 6,41 | 76 | *** |
| Er | 10,0 | 75 | 4,31 | 78 | ** |
| Eu | 7,23 | 119 | 1,62 | 114 | *** |
| Gd | 31,9 | 120 | 7,39 | 97 | *** |
| Ho | 3,63 | 77 | 1,41 | 129 | *** |
| La | 122 | 155 | 36,3 | 94 | ** |
| Lu | 0,690 | 69 | 0,513 | 86 | ns |
| Nd | 151 | 132 | 30,1 | 127 | *** |
| Pr | 34,1 | 134 | 7,03 | 126 | *** |
| Sm | 30,4 | 128 | 6,12 | 120 | *** |
| Tb | 4,16 | 108 | 1,11 | 82 | *** |
| Tm | 0,96 | 65 | 0,546 | 81 | ns |
| Yb | 5,47 | 67 | 3,36 | 84 | ns |
| Aktinide | | | | | |
| Th | 5,08 | 219 | 2,75 | 92 | ** |
| U | 7,56 | 119 | 59,6 | 69 | *** |
| Anmerkungen: BG: Bestimmungsgrenze | | | | | |
| ¹ Berechnungsgrundlage für den VC ist das arithmetische Mittel | | | | | |
| ² Signifikanzen (F-Test): ns = p > 0,05. * = p < 0,05. ** = p < 0,01. | | | | | |
| *** = p < 0,001 | | | | | |

Im Vergleich zu Rohphosphaten magmatischen Ursprungs haben solche aus sedimentären Lagern bis zu 2,5-fach höhere Gehalte an Be, Na, Ni, Sb, Se, Tl, V und Zn; > 2,5 – 5-fach höhere Gehalte an Cr und mehr als 5-fach höhere Gehalte an Cd, S und U.

Bis zu 2,5-fach höhere Gehalte in Rohphosphaten magmatischen Ursprungs, im Vergleich zu solchen sedimentärer Herkunft, finden sich bei Al, Cu, Li, Mg, Mo, P, Pb, Sn, Lu, Tm, Yb, Th; > 2,5-5-fach höhere bei Fe, K, Sr, Ti, Dy, Ce, Er, Eu, Gd, Ho, Nd, Pr, Sm, Tb und mehr als 5-fach höhere Gehalte bei Co (Tab. 4.1.1).

Der Variationskoeffizient (VC, Standardabweichung in Prozent des arithmetischen Mittelwertes) beschreibt die Variabilität der Elementkonzentrationen in den Rohphosphaten. Die höchste Variabilität ($VC > 200$) wiesen in sedimentären Rohphosphaten (sortiert nach abnehmenden VC) die Elemente Mn, Sn, Ca, K, Fe, P, Co und Pb, und die niedrigsten (< 100) Gd, La, Na, Lu, Yb, Tb, Tm, Er, Dy, Zn, Sr, U, Cr, Sb, B, Ni, Be auf. Im Vergleich dazu wurden in magmatischen Rohphosphaten die höchsten Variationskoeffizienten ($VC > 200$;

Elemente sortiert nach abnehmenden VC) bei Ni, Cd, Sn, S, Sb, Th, Fe und die niedrigsten (< 100) bei Pb, Al, Li, Dy, Mn, Cu, Ho, Er, Lu, Ti, Yb, Tm, Be, Zn und Mg bestimmt (Tab. 4.1.1).

4.1.1.2 Mineralische, organisch-mineralische und Wirtschaftsdünger

Rohphosphate, wie in Tab. 4.1.1 dargestellt, werden zumindest in einer hoch entwickelten Landwirtschaft wegen ihrer geringen P-Effizienz nur noch in vernachlässigbar geringem Umfang eingesetzt (Schnug und Haneklaus 2008a). Eine der Pionierleistungen der Düngemittelchemie war die Entdeckung der drastischen Erhöhung der P-Effizienz durch den Aufschluss mit Säuren, hier vor allem mit Schwefel- und Phosphorsäure, wobei Super- und Triplephosphate entstehen. Die verschiedenen Formen des Aufschlusses von Rohphosphaten sind ausführlich von Kratz und Schnug (2006) erläutert. Die sich hieraus ableitenden Düngemittel sind in ihrer Vielfalt bereits in Kap. 3 beschrieben. Eine Zusammenfassung der mittleren Elementgehalte von 419 in der Düngemittel-Verordnung (Anonym 2019a) als "mineralischer P-Dünger" bezeichneten Düngemittel gibt die Tab. 4.1.2 wieder. Als "Wirtschaftsdünger" werden die im landwirtschaftlichen Betrieb verwendeten, d.h. nicht gehandelten, organischen Abfälle und Reststoffe bezeichnet, die überwiegend aus tierischen Exkrementen bestehen. Tab. 4.1.2 enthält die mittleren Gehalte von 126 dieser Spezies. Werden Handelsdünger mit organischen Reststoffen (wozu neben den Wirtschaftsdüngern dann auch noch andere Stoffe mit hohem Gehalt an organischer Substanz wie Klärschlämme und Kompost zählen) vermischt, entstehen wiederum nach Düngemittel-Verordnung handelbare "organisch-mineralische" Dünger, wofür die mittleren Gehalte von 65 Produkten aus Tab. 4.1.2 zu sehen sind.

Der Grund, weshalb in dieser Arbeit auch Wirtschaftsdünger betrachtet werden, ist die breite Diskussion um die Wiederverwendung (Recycling) von P im Hinblick auf einen nachhaltigen Umgang mit dieser endlichen Ressource (Schnug et al. 2019a) und der damit verbundenen potentiellen Belastung von Böden mit Schwermetallen.

In diesem Kontext sind die der Tab. 4.1.2 nach mineralischen P-Dünger erheblich kritischer einzustufen als Wirtschaftsdünger, da sie im Mittel 10-fach mehr U, Cd, As und B enthalten.

Tab. 4.1.2: Geometrisches Mittel (x_{geo}) und Variationskoeffizient (VC) der Elementkonzentrationen in mineralischen P-Düngern, Wirtschaftsdüngern und organisch-mineralischen Düngern.

| Element | Mineralische P-Dünger | | Wirtschaftsdünger | | Organisch-mineralische Dünger | | Signifikanz ² |
|---------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------|
| | x_{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | x_{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | x_{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | |
| Al | 2.159 | 133 | 466 | 97 | 1.680 | 153 | *** |
| As | 4,67 | 726 | 0,345 | 134 | 1,68 | 148 | * |
| B | 297 | 129 | 31,6 | 49 | 59,4 | 214 | *** |
| Be | 0,495 | 85 | 0,096 | 40 | < BG | 140 | *** |
| Bi | < BG | 62 | 0,116 | 67 | 0,180 | 160 | *** |
| Ca | 56.116 | 82 | 13.663 | 71 | 60.065 | 73 | *** |
| Cd | 2,87 | 136 | 0,195 | 50 | 0,379 | 113 | *** |
| Co | 1,32 | 438 | 1,67 | 312 | 0,918 | 142 | ns |
| Cr | 46,3 | 211 | 8,22 | 205 | 8,45 | 93 | *** |
| Cu | 18,9 | 333 | 48,7 | 71 | 26,0 | 166 | ns |
| Fe | 2.809 | 244 | 1.223 | 98 | 3.311 | 157 | ** |
| K | 12.416 | 125 | 25.640 | 63 | 16.559 | 105 | *** |
| Li | 2,06 | 141 | 0,880 | 31 | 2,12 | 91 | *** |
| Mg | 5.434 | 136 | 4.806 | 60 | 8.372 | 11 | *** |
| Mn | 92,0 | 496 | 288 | 55 | 93,4 | 199 | ns |
| Mo | 3,65 | 600 | 2,91 | 57 | 1,64 | 455 | ns |
| Na | 1.720 | 88 | 1.306 | 80 | 2.109 | 100 | ns |
| Ni | 14,5 | 194 | 6,07 | 165 | 6,94 | 109 | * |
| P | 89.151 | 533 | 9.854 | 55 | 19.199 | 75 | *** |
| Pb | 2,79 | 335 | 1,49 | 95 | 3,44 | 155 | ns |
| S | 24,99 | 98 | 3.530 | 58 | 992 | 121 | *** |
| Sb | 0,722 | 165 | 0,367 | 67 | 0,308 | 230 | ns |
| Se | < BG | 300 | 1,07 | 57 | 1,09 | 207 | ns |
| Sn | 0,273 | 358 | 0,770 | 45 | 0,802 | 168 | ns |
| Sr | 398 | 196 | 31,9 | 66 | 129 | 86 | *** |
| Ti | 118 | 110 | 18,2 | 67 | 79,8 | 771 | *** |
| Tl | 0,171 | 173 | 0,075 | 67 | 0,064 | 59 | * |
| V | 56,2 | 102 | 1,62 | 65 | 5,21 | 110 | *** |
| Zn | 121 | 234 | 231 | 60 | 130 | 117 | ns |

Tab. 4.1.2 Fortsetzung: Geometrisches Mittel (x_{geo}) und Variationskoeffizient (VC) der Elementkonzentrationen in mineralischen P-Düngern, Wirtschaftsdüngern und organisch-mineralischen Düngern.

| Element | Mineralische P-Dünger | | Wirtschaftsdünger | | Organisch-mineralische Dünger | | Signifikanz ² |
|---|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|--------------------------|
| | x _{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | x _{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | x _{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | |
| Lanthanide | | | | | | | |
| Ce | 29,3 | 233 | ---- | ---- | 3,44 | 91 | * |
| Dy | 3,72 | 142 | ---- | ---- | < BG | 83 | ** |
| Er | 2,65 | 110 | ---- | ---- | < BG | 86 | *** |
| Eu | 1,05 | 208 | ---- | ---- | < BG | 67 | * |
| Gd | 4,57 | 202 | ---- | ---- | < BG | 122 | * |
| Ho | 0,862 | 120 | ---- | ---- | < BG | 57 | *** |
| La | 24,6 | 222 | ---- | ---- | 2,10 | 93 | * |
| Lu | <BG | 91 | ---- | ---- | < BG | 44 | *** |
| Nd | 18,3 | 231 | ---- | ---- | 1,63 | 82 | * |
| Pr | 4,39 | 228 | ---- | ---- | 0,556 | 80 | * |
| Sm | 3,56 | 236 | ---- | ---- | < BG | 79 | * |
| Tb | <BG | 177 | ---- | ---- | < BG | 51 | ** |
| Tm | <BG | 91 | ---- | ---- | < BG | 44 | *** |
| Yb | 2,29 | 92 | ---- | ---- | < BG | 91 | *** |
| Aktinide | | | | | | | |
| Th | 2,46 | 270 | ----- | ---- | 0,158 | 120 | ns |
| U | 23,8 | 106 | 0,429 | 62 | 1,00 | 170 | *** |
| Anmerkungen: BG: Bestimmungsgrenze | | | | | | | |
| ¹ Berechnungsgrundlage für den VC ist das arithmetische Mittel | | | | | | | |
| ² Signifikanzen (F-Test) : ns = p > 0,05. * = p < 0,05. ** = p < 0,01. | | | | | | | |
| *** = p < 0,001 | | | | | | | |

In Wirtschaftsdüngern weisen nur die Elemente S und Se deutlich höhere Gehalte auf. Als Mischprodukt aus mineralischen Handelsdüngern und Wirtschaftsdüngern bewegen sich die Elementgehalte dieser Produktgruppe, abhängig vom jeweiligen Anteil der beiden Ausgangskomponenten, zwischen den Gehalten der Originalsubstanzen (Tab. 4.1.2).

Wie weiter unten ausgeführt wird, werden in der Tierernährung, insbesondere bei der von Schweinen, Cu und Zn als Leistungsförderer zugesetzt. Hieraus erklären sich die deutlich höheren Gehalte dieser Elemente in Wirtschaftsdüngern im Vergleich zu Handelsdüngern (Tab. 4.1.2).

Durch einen Verdünnungseffekt enthalten Mischungen von Mineral- und Wirtschaftsdüngern von den Lanthaniden nur La und Pr in Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze der ICP-MS (Tab. 4.1.2).

4.1.1.3 Beziehungen zwischen Elementen in Mineraldüngern, unter besonderer Berücksichtigung von Cd und U

Die Düngemittel-Datenbank des Institutes JKI-PB ist ein typisches Beispiel für den heute auch in der Wissenschaft populär gewordenen Begriff "Big Data". Hierunter versteht man Datensätze mit vielen Fällen und Variablen sowie statistische Verfahren für deren komplexe Auswertung. Letzteres wird auch als "Data Mining" bezeichnet (Luber und Litzel 2016).

Betrachtet man zunächst im gesamten Düngemittel-Datensatz dieser Arbeit isoliert die Korrelationen zwischen den mehr als 1000 möglichen Paarungen der 45 analysierten Elemente (s. Anhang), so stellt sich heraus, dass 36% davon statistisch signifikant ($p < 0,5$), aber schwach sind ($r > 0,1$). Nur die Kombinationen Be/Cr, Cu/Co, Cr/V, Se/Zn, U/V sowie alle Kombinationen der leichten Lanthanide (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) zeigen Korrelationen von $r > 0,8$, was bedeutet, dass die Variabilität des einen Elementes bereits 64% der Variabilität des Kombinationspartners erklärt.

Die Korrelation einer Elementpaarung in Phosphaten hat in letzter Zeit besondere Bedeutung erlangt: die zwischen Cd und U. Basierend auf der Beobachtung, dass hohe U- Gehalte oft in Phosphaten mit hohen Cd-Gehalten zu finden sind, stellt sich die Frage, ob eine gesetzliche Regulierung des Cd-Gehaltes in P-Düngern (Ulrich 2019) gleichzeitig auch die U-Gehalte wirkungsvoll begrenzen könnte.

Eine gesetzliche Begrenzung des Cd-Gehaltes innerhalb der Europäischen Union (EU), wie sie seit Beitritt der skandinavischen Länder zur EU im Jahre 1995 in der Diskussion ist, hat bislang keinen Konsens gefunden: Hintergrund hierfür sind die befürchteten geopolitischen Implikationen durch erhebliche Marktverzerrungen zu Gunsten russischer Produzenten, die vorwiegend aus Cd-armen magmatischen Rohphosphaten (Abb. 4.1.1) produzieren, aber bislang nur geringen Anteil am internationalen Phosphatdüngemarkt haben (Apuzzo 2018). Benachteiligt fühlen sich besonders die nordafrikanischen Herkunftsländer, die Cd-reichere sedimentäre Rohphosphate schürfen und den größten Anteil am europäischen Phosphatmarkt besitzen (Abb. 4.1.1).

Im Entwurf ist in Deutschland eine Regelung vorgesehen, bei der ein Grenzwert für die Handelsfähigkeit und ein Grenzwert für eine Deklarationspflicht des Cd-Gehaltes vorgesehen ist und zwar in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt des Düngemittels (IVA 2010, WB 2011): liegt der Gesamtposphatgehalt über 5% P_2O_5 , ist demnach ab einem Cd-Gehalt von 20 mg Cd/kg P_2O_5 in der Frischmasse der Cd-Gehalt zu deklarieren, ab einem Cd-Gehalt von 50 mg Cd/kg P_2O_5 in der Frischmasse soll der Dünger nicht mehr handelsfähig sein.

Die Düngemittel-Lobby versucht den Grenzwert von 50 auf 60 mg Cd/kg P_2O_5 anzuheben (Moore 2018). Liegt der Gesamtposphatgehalt unter 5% P_2O_5 , fällt der Bezug auf den P_2O_5 -Gehalt weg. Stattdessen wird der Cd-Gehalt auf die Trockenmasse des Produktes bezogen und zwar gilt dann die Deklarationspflicht ab 1 mg/kg Cd in der Trockenmasse und die Handelsfähigkeit erlischt bei Gehalten von mehr als 1,5 mg/kg Cd in der Trockenmasse. Der Hintergrund für die unterschiedlichen Bezüge auf Frisch- und Trockenmasse leitet sich daraus her, dass davon ausgegangen wird, dass es sich bei $> 5\%$ P_2O_5 -Gehalten überwiegend um rein mineralische Substanzen und bei P_2O_5 -Gehalten unter 5% überwiegend um organische Materialien handelt.

Schnug und Haneklaus berichten (2008c) aus einem vom damaligen BMELV (Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz) unterstützten Projekt, dass von 96 Phosphatdüngerproben (die allerdings auch organisch - mineralische P-Dünger enthielten) 24% einen P_2O_5 -Gehalt von $< 5\%$ aufwiesen, wovon wiederum 30% einen kennzeichnungspflichtigen Cd-Gehalt von über 1 mg/kg Cd aufwiesen und 17 % oberhalb eines Grenzwertes von 1,5 mg/kg Cd lagen. Von den verbleibenden 76% mit P_2O_5 -Gehalten von $> 5\%$ lagen 23 % unterhalb der Kennzeichnungsgrenze von 20 mg Cd/kg P_2O_5 und 48% oberhalb des Grenzwertes von 50 mg Cd/kg P_2O_5 .

Schnug und Haneklaus (2008c) schlugen auf Grund ihrer Studien vor, Grenzwerte für U in Düngemitteln in gleicher Höhe wie für Cd anzusetzen, was zur Übersichtlichkeit einer eventuellen gesetzlichen Regelung beitragen würde, ein Vorschlag der in den Empfehlungen der KBU (2012) gewürdigt, vom BMVEL (heute BMEL) auf Anraten seines Wissenschaftlichen Beirates bislang ignoriert wurde (WB 2011). Dabei steht die Meinung im Raum, dass mit einer gesetzlichen Regulierung des Cd-Gehaltes in P-Düngern gleichzeitig auch das U-Problem gelöst würde.

Von den 8 mineralischen P-Düngern dieser Arbeit mit $< 5\%$ P_2O_5 ($\pm 1.9\%$ des Datensatzes) wiesen 75% einen Cd-Gehalt von < 1 mg/kg Cd, aber 75% einen Gehalt von $> 1,5$ mg/kg Cd auf. Im Gegensatz dazu lagen die U-Gehalte nur 25% unter dem Wert für die Kennzeichnungspflicht, wohingegen 75% den Grenzwert von 1,5 mg/kg U für die Handelsfähigkeit weit überschritten.

Abb. 4.1.2 verdeutlicht anhand der Verteilung der Cd- und U-Gehalte in den 411 mineralischen Phosphatdüngern mit mehr als $> 5\%$ P_2O_5 die Problematik: in P-Düngern kommen deutlich höhere U- als Cd-Konzentrationen vor.

Cd in P-Düngern, bewertet nach den o.g. Grenzwerten, stellt kein gravierendes Problem mehr dar: bei lediglich 2,4% der Chargen hätte der Cd-Gehalt deklariert werden müssen und alle Proben wären demnach handelsfähig gewesen (Abb. 4.1.2). Ganz anders bei U: bei 59,5% der Chargen hätte der U-Gehalt deklariert werden müssen und 14,7% hätten wegen zu hoher U-Gehalte nicht in den Handel gelangen dürfen.

Auffallend ist, dass bei U arithmetisches und geometrisches Mittel nur geringfügig abweichen, während das arithmetische Mittel bei Cd um 1,48 mg /kg höher liegt als das geometrische Mittel. Die Ursache hierfür liegt in der Verteilung der Messwerte (Abb. 4.1.2) im Probensatz.

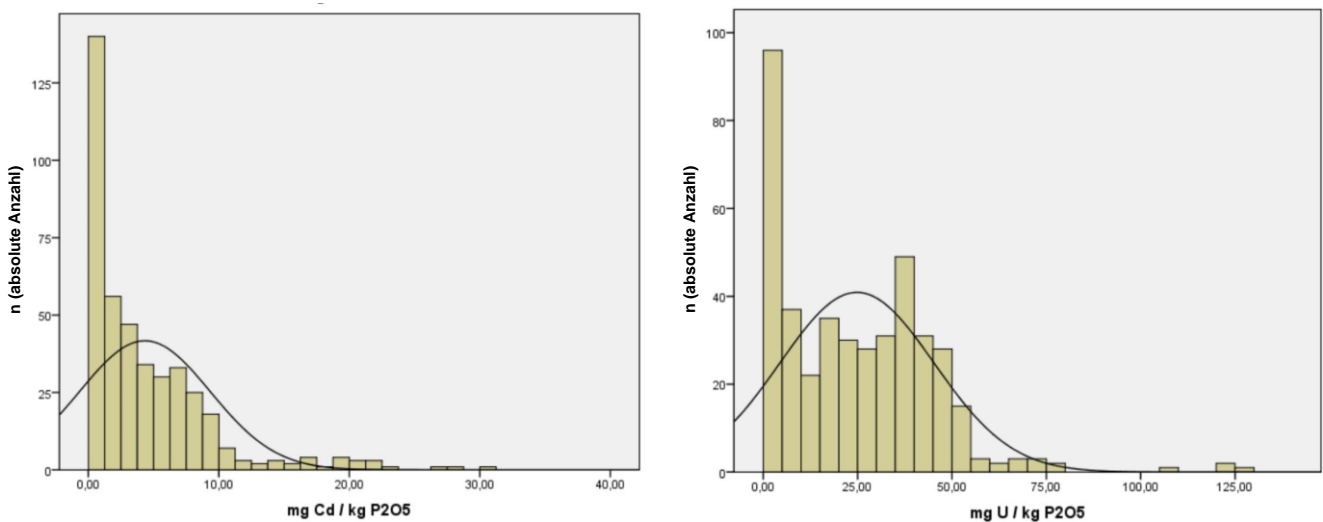


Abb. 4.1.2: Häufigkeit der phosphatbezogenen Gehalte an Cd (links) und U (rechts) in 411 mineralischen P-Düngern mit einem Gehalt von > 5% P₂O₅

[Anmerkungen: Statistische Kennwerte der Verteilungen:

arithmetischer Mittelwert (mg/kg): Cd 4,35 / U 24,8; Median (mg/kg): Cd 2,75 / U 23,7;

80% Perzentil (mg/kg): Cd 4,35 / U 21,7; Maximum (mg/kg): Cd 30,2 / U 126]

Die folgenden drei Regressionsgleichungen quantifizieren den Einfluss des Cd-Gehaltes auf den U-Gehalt in mineralischen P-Düngemitteln sowie Rohphosphaten magmatischen und sedimentären Ursprungs.

(1) Mineralische P-Dünger: $U \text{ (mg/kg)} = 4,62 * Cd \text{ (mg/kg)} + 12,5$ (n =411; r = 0,825 ***)

(2) Magmatische Rohphosphate: $U \text{ (mg/kg)} = 1,34 * Cd \text{ (mg/kg)} + 12,7$ (n =22; r = 0,530 **)

(3) Sedimentäre Rohphosphate: $U \text{ (mg/kg)} = 0,654 * Cd \text{ (mg/kg)} + 75,7$ (n = 128; r= 0,206 *)

Die Tatsache, dass das konstante Glied der Regressionsgleichungen stets positiv ist, bedeutet, wie von Schnug und Haneklaus (2008c) und der Kommission Bodenschutz beim Umwelt-Bundesamt (KBU 2012) vorgeschlagen, dass bei numerisch gleichen Grenzwerten für Cd und U bei Erreichen des Grenzwertes für Cd erheblich mehr U im Düngemittel zu erwarten ist. Letztendlich heisst das, dass eine indirekte Wirkung ordnungspolitischer Maßnahmen über eine Regulierung der Cd-Gehalte zur Reduktion des U-Eintrages über die P-Düngung nicht wirksam sein kann.

4.1.1.4 Multivariate statistische Analyse der Elementmuster von Rohphosphaten

Das Gesamtergebnis einer einfachen Korrelationsanalyse eines Datensatzes von der Größe dieser Arbeit ist sehr unübersichtlich (s. Anhang) und wird zusätzlich durch Scheinkorrelationen, das sind Korrelationen zwischen zwei Größen, denen kein Kausalzusammenhang, sondern nur eine zufällige oder indirekte Beziehung zu Grunde liegt, beeinträchtigt. Um ein von diesem Bias befreites Bild der Zusammenhänge zwischen den einzelnen Elementkonzentrationen in den 150 Rohphosphatproben dieser Arbeit zu erhalten, wurden diese einem Data Mining Prozess mit Hilfe einer Hauptkomponentenanalyse unterzogen. Mineraldünger wurden in diese Analyse nicht einbezogen, da diese, durch Verarbeitungsprozesse und mögliche Zumischung von anderen Nährstoffen als P, zu einem fehlerhaften Bild der ursprünglichen Beziehungen der einzelnen Elemente führen könnten.

Das Prinzip der Hauptkomponentenanalyse (PCA) wurde bereits eingehend in Kap. 3.12 erläutert. Noch einmal kurz zusammengefasst: bei einer Hauptkomponentenanalyse wird die in der Gesamtheit der 45 untersuchten Elemente beobachtete Variabilität auf eine geringere Anzahl an Hauptkomponenten (synonym auch als Faktoren bezeichnet) reduziert. So kann mit wenigen Faktoren ein großer Anteil einer viel größeren Anzahl an Variablen dargestellt werden, zum Beispiel in leicht interpretierbaren Clustern (Husson 2009).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse (PCA) der Gehalte von 45 Elementen in 150 Rohphosphaten vorgestellt. Berücksichtigt werden bei der Interpretation einer PCA nur die Faktoren, die einen Eigenwert > 1 haben, d.h. deren kumulativer Erklärungswert an der Gesamtvarianz größer ist als der einer einzelnen Variablen. Die optimale Faktorenzahl einer Hauptkomponentenanalyse wird graphisch mit dem sogenannten "Scree-Test" nach Cattell (1966) ermittelt. Ziel ist es, nur diejenigen Faktoren zu extrahieren, die einen großen Anteil Teil der Varianz erklären, d.h. einen hohen Eigenwert besitzen. Dies

ist insbesondere beim ersten Faktor der Fall, nimmt aber mit jedem weiteren extrahierten Faktor ab. Die Abnahme der Eigenwerte mit steigender Faktor-Nummer zeigt das Scree Diagramm (Abb. 4.1.3). Ab einem gewissen Faktor verharrt dann die zusätzliche Varianz, die durch jeden zusätzlichen Faktor erklärt wird, auf niedrigem Niveau.

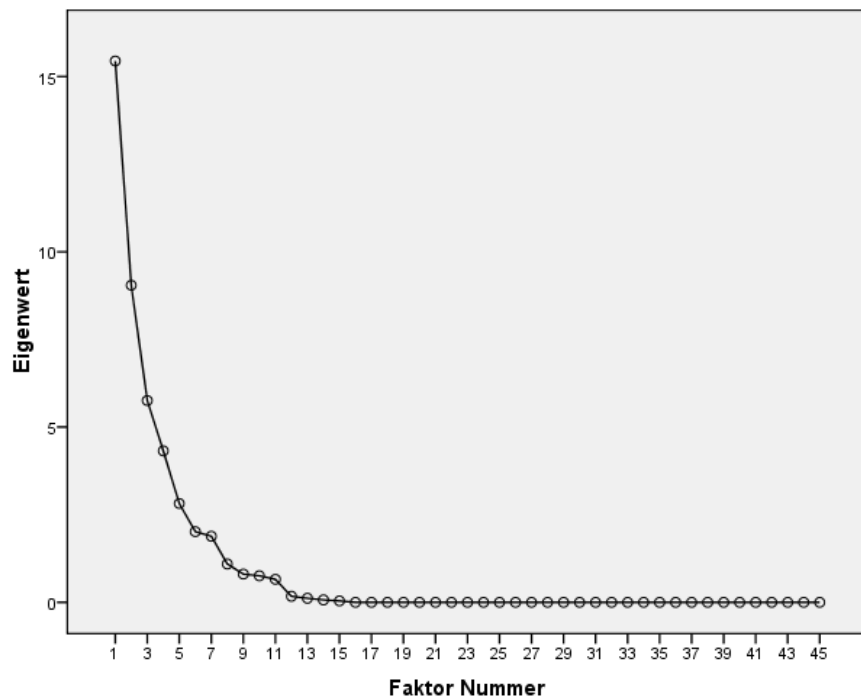


Abb. 4.1.3: Scree Diagramm der Hauptkomponentenanalyse der Gehalte von 45 Elementen, bestimmt in 150 magmatischen und sedimentären Rohphosphaten.

Bei der Hauptkomponentenanalyse konnten 8 Faktoren mit einem Eigenwert von 1 extrahiert werden (Abb. 4.1.3), die zusammen 94,2% der im Datensatz insgesamt beobachteten Variabilität erklären. Davon trägt der erste Faktor 34,3 %, der zweite Faktor 20,1 % und der 3. Faktor nur noch 12,8% bei (Abb. 4.1.3). Hauptkomponenten (Faktoren) sind orthogonal, d.h. sie können mit den Ladungen ihrer Variable als Achsen in einem kartesischen Koordinatensystem dargestellt werden. Aufgrund der geistigen Beschränkungen der menschlichen Vorstellungskraft (AiE 2019) geht das graphisch jedoch nur für die ersten drei Faktoren (Abb. 4.1.4). Obgleich in dem vorliegenden Fall noch 5 weitere Faktoren signifikant (d.h. mit einem Eigenwert > 1) zum Erklärungswert der Hauptkomponentenanalyse beitragen, sind diese in ihrer Gesamtheit graphisch nicht mehr vermittelbar (Schnug et al. 2007).

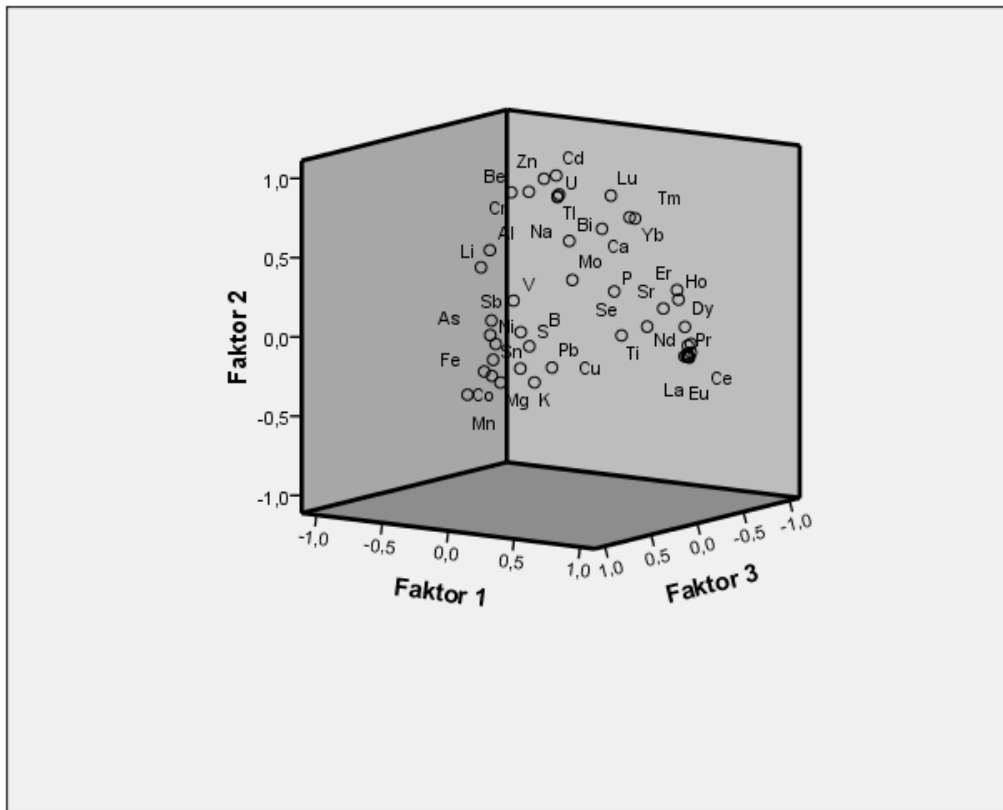


Abb. 4.1.4: 3-D Faktorendiagramm (varimax-rotiert) der Ladungen der Konzentrationen von 45 Elementen, bestimmt in 150 magmatischen und sedimentären Rohphosphaten (s. Tab. 4.1.1), auf die ersten drei Faktoren (Eigenwert > 1), ermittelt über eine Hauptkomponentenanalyse (Anteil der erklärten Gesamtvarianz: Faktor 1: 34,3%, Faktor 2: 20,1%, Faktor 3: 12,8%; s. Abb. 4.1.3).

Auch wenn die graphische Darstellung der ersten 3 Faktoren der Hauptkomponentenanalyse graphisch möglich ist (Abb. 4.1.4), fällt es der menschlichen Vorstellungskraft erheblich leichter, einfache Zusammenhänge und Cluster von Variablen im 2-dimensionalen Flächenland (Abbott 1884) zu erkennen. Berücksichtigt man nur die Variablen mit einer Ladung von > 0.8 (d.h. der Faktor erklärt $> 64\%$ ihrer Variabilität), so lassen sich drei Variablencluster erkennen, die in Abb. 4.1.5 mit arbiträren Ellipsen gekennzeichnet sind: die Mehrzahl der Seltene Erden-Elemente finden sich in zwei Clustern, die beide hoch auf den ersten Faktor laden, aber durch unterschiedliches Vorzeichen ihrer Ladungen auf den zweiten Faktor separiert werden: die leichten Seltene Erden-Elemente (La, Ce, Pr, Nd, Sm und Eu) laden sehr schwach negativ auf den zweiten Faktor und lassen keine Assoziationen zu anderen in Rohphosphaten enthaltenen Elementen erkennen. Ihre schwereren Verwandten (Tm, Yb) und das Nebengruppenelement Lu laden höher auf den zweiten als den ersten Faktor und

zeigen damit eine gewisse Nähe zum Aktiniden U, der gemeinsam mit den Elementen Be, Zn, Cd, Cr und Na ein Cluster bildet, das schwach negativ auf den ersten Faktor, jedoch hoch positiv (> 0.8) auf den zweiten Faktor lädt (Abb. 4.1.5).

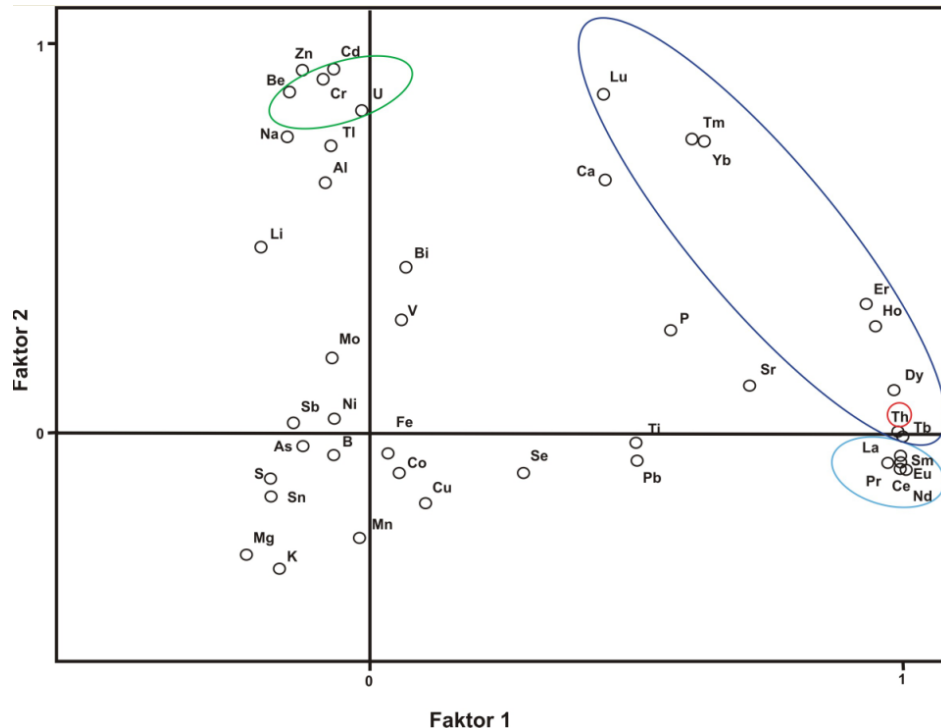


Abb. 4.1.5: 2-D Faktorendiagramm (varimax-rotiert) der Ladungen der Konzentrationen von 45 Elementen, bestimmt in 150 magmatischen und sedimentären Rohphosphaten (s. Tab. 4.1.1), auf die ersten zwei Faktoren (Eigenwert > 1), ermittelt über eine Hauptkomponentenanalyse (Anteil an der erklärten Gesamtvarianz: Faktor 1: 34,3%, Faktor 2: 20,1 %, s. Abb. 4.1.3) [Die Ellipsen sind ohne mathematischen oder statistischen Hintergrund rein arbiträr und nur zur Visualisierung der Variablencluster gezeichnet].

Faktorendiagramme, wie in Abb. 4.1.4 und 4.1.5 gezeigt, sind *a priori* abstrakte Gebilde, können jedoch eine auf einen Faktor hoch ladende Variable kausal mit anderen Prozessen in Verbindung bringen. So werden sie zu sogenannten Leitvariablen, die dem Faktorendiagramm für darin verborgene Zusammenhänge zwischen den Variablen neue Dimensionen eröffnet (Schnug 1985a). Als Leitvariablen kristallisieren sich für den ersten Faktor die leichten Seltenen Erden und Th sowie für den zweiten Faktor U und Cd heraus (4.1.4).

Da die beiden Faktoren orthogonal sind, sprich zwischen der Ursache des Vorkommens der leichten Seltene Erde-Elemente und Th einerseits und U und Cd andererseits, müssen grundsätzliche Unterschiede bestehen. Des Weiteren bedeutet dies, dass die schwereren

Seltene Erden-Elemente und das Nebengruppenelement Lu eher mit dem Vorkommen von U in einem Rohphosphat assoziiert sind. Die in der Abb. 4.1.5 ebenfalls ersichtliche enge Assoziation von Thorium und der deutlich geringeren Verbindung zu U mit Seltene Erden-Elementen bedeutet, dass bei der Gewinnung der leichten Seltene Erde-Elemente weniger U als vielmehr Th anfällt. Letzteres ist für die Herstellung von nuklearem Brennstoff geeignet, ein Umstand, der den internationalen Stoffströmen Seltener Erden besondere Skepsis beschert (IAEA 2019). Die weitere Untersuchung von Zusammenhängen des Vorkommens von Seltene Erden-Elementen ist nicht Gegenstand dieser Arbeit; hierzu wird an dieser Stelle auf die umfangreichen Studien von O'Callaghan (2012) und Emsbo et al. (2015) verwiesen.

4.1.2 Phosphathaltige Futtermittelzusatzstoffe

In der Hochleistungstierproduktion reicht die P-Zufuhr über das Grundfutter nicht aus, um den physiologischen Bedarf des Organismus z.B. für den raschen Knochenaufbau bei Geflügel und die hohe Milchproduktion bei Kühen zu decken (Bovicalc 2019, Deuka 2019, Engelhard 2019).

Phosphorhaltige Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffe gehen in ihrer Produktion letztendlich immer auf Rohphosphate als Ausgangsmaterial zurück, jedoch unterliegen sie mannigfaltigeren Verarbeitungsprozessen, so dass ihre Zusammensetzung stark von der phosphathaltigen Düngemittel abweichen kann. Als Futterphosphate kommen vorwiegend Mono- und Dicalciumphosphat zum Einsatz (Vilofoss 2019). Des Weiteren werden zum Beispiel Monomagnesiumphosphat und Ammoniumphosphate verfüttert (Berk und Zwart 2006, Wikipedia 2019). Die Verdaulichkeit des P ist dabei von der chemischen Bindung abhängig und schwankt zwischen 72 und 84% beim Schwein (Berk und Zwart 2006). Phosphate werden bei Haustieren zur Säureregulation eingesetzt wie zum Beispiel Tri-Kalium/Ammonium/Natrium-Orthophosphat und Di-Kalium/Ammonium/Natrium-Hydrogenorthophosphat und bei Wiederkäuern Harnstoff-Phosphat (EU 2019).

Futtermittelzubereitungen werden allerdings auch weitere leistungsfördernde Elemente (z.B. Cu, Mn, Se und Zn (LfULG 2008)) zugesetzt, so dass ihr Elementmuster deutlich von dem des Ausgangsmaterials abweichen kann.

Im Vergleich zu mineralischen P-Düngern (Tab. 4.1.2) weisen Futterphosphate mit Zweckbestimmung für die **konventionelle Tierproduktion** im Mittel etwa doppelt so hohe Ca- und 5-6-fach höhere Na- und Cu-Gehalte auf (Tab. 4.1.3). Dafür finden sich in P-

Düngern im Mittel 2-fach höhere Al-, As-, Ca-, Mg- und Sr- Gehalte, 3- fach höhere U-, 6-8-fach höhere Cd-, K-, Mn-, Mo- und Zn-Gehalte. Bei B sind es sogar 23-fach höhere Gehalte in Düngemitteln und bei Ti beträgt der Faktor sogar mehr als 1000, was auf erdige Restanteile in Düngemitteln zurückzuführen sein dürfte. Die mittleren Gehalte an Fe, Ni und Pb unterscheiden sich in den beiden Stoffgruppen nicht signifikant (Tab. 4.1.3). Aufgrund des hohen U-Gehaltes in einigen Rohphosphaten kann der U-Gehalt in Futtermitteln erhöht sein (Anonym 2005), da z.T. auch feinvermahlenes weicherdiges Rohphosphat mit hohen U-Gehalten (Tab. 4.1.1) eingesetzt wird (Anonym 2005). So bestimmten z.B. Reid und Sackett (1977) zwischen 70 und 180 mg/kg U in Futterphosphaten mit 18% P.

Am variabelsten sind in Futterphosphaten mit Zweckbestimmung für die konventionelle Tierproduktion die Elemente Co, Cu, Mg und Se (VC > 500%), gefolgt von Cd, Cr, Ni Sb, Sr, Ti, U und Zn (VC > 100%, Tab. 4.1.3).

Insgesamt zeigen die Elementmuster von Dünge- und Futterphosphaten qualitativ und quantitativ noch eine deutliche Verwandtschaft mit denen der zur Produktion verwendeten Rohphosphate.

Ökologische Landwirtschaft unterscheidet sich von konventioneller Wirtschaftsweise insbesondere durch eine von Steiner (1924) begründete philosophisch geprägte Einstellung zum Element Phosphor: der anthroposophischen Lehre nach soll Phosphor u.a. die Willenstätigkeit befeuern, aber bei Phosphorüberschuss „fängt der Wille an zu zappeln“ (Anthro Wiki 2019). Die Phosphate sollen nicht industriell verarbeitet und arm an Schwermetallen sein (BLE 2011). Dies ist ein Widerspruch in sich, da unverarbeitete Phosphate zumeist Rohphosphate sind. Zwar sind die harterdigen Rohphosphate ärmer an Schwermetallen, aber nur marginal bioverfügbar. Alle anderen Phosphate haben mehr oder weniger intensive chemische Umwandlungsprozesse durchlaufen und sind demnach für die Verwendung in ökologisch wirtschaftenden Betrieben nicht geeignet. Dennoch weisen phosphathaltige Futtermittelzusatzstoffe mit spezifischer Zweckbestimmung für den ökologischen Landbau gemäß den Angaben in Tab. 4.1.3 im Mittel bis zu zweimal höhere Gehalte an Al, As, Fe, Mo, Ni, Pb, S, und Sr sowie 5-6-fach höhere Gehalte an Co, Cu, Mn, Na und Zn auf. Dagegen finden sich in phosphathaltigen Futtermittelzusatzstoffen ohne spezifische Zweckbestimmung für eine bestimmte Wirtschaftsweise im Mittel etwa 6-fach höhere Ti- und Zn-Gehalte und doppelt so hohe mittlere Gehalte an Cd und U als in denen für den ökologischen Landbau; alle übrigen Elemente (B, Ca, Cd, Sn) kommen in beiden Futtermittelzusatzgruppen in etwa gleichen Konzentrationen vor.

Tab. 4.1.3: Geometrisches Mittel (x_{geo}) und Variationskoeffizient (VC) der Elementkonzentrationen in Lebensmittel- und Futterphosphaten.

| Element | Lebensmittel-phosphate | | Futterphosphate konventionell | | Futterphosphate ökologisch | | Signifikanz ² |
|---------|------------------------|------------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------------|
| | x_{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | x_{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | x_{geo} (mg/kg) | VC (%) ¹ | |
| Al | 0,03 | 368 | 1.217 | 85 | 1.451 | 92 | ** |
| As | 0,09 | 147 | 1,99 | 77 | 2,43 | 85 | *** |
| B | 9,39 | 91 | 12,9 | 85 | 13,1 | 87 | ns |
| Ca | 186 | 44 | 105.763 | 49 | 105.385 | 54 | *** |
| Cd | 0,01 | 175 | 0,44 | 166 | 0,46 | 81 | *** |
| Co | 0,01 | 122 | 5,59 | 621 | 27,6 | 77 | *** |
| Cr | 0,41 | 224 | 26,7 | 105 | 19,2 | 59 | *** |
| Cu | 2,41 | 37 | 122 | 616 | 652 | 67 | *** |
| Fe | 0,05 | 563 | 2.767 | 66 | 4.097 | 55 | *** |
| K | 2.407 | 191 | 1.927 | 113 | 5.113 | 76 | ** |
| Mg | 32,8 | 1085 | 10.487 | 595 | 28.036 | 58 | *** |
| Mn | 0,24 | 1184 | 539 | 111 | 2.887 | 50 | *** |
| Mo | 0,46 | 82 | 1,27 | 82 | 1,85 | 63 | * |
| Na | 63.362 | 70 | 8.709 | 92 | 53.683 | 34 | ** |
| Ni | 0,33 | 151 | 9,99 | 112 | 14,5 | 43 | ** |
| P | 117.183 | 50 | 77.246 | 72 | 49.393 | 44 | *** |
| Pb | 0,09 | 35 | 1,67 | 51 | 2,41 | 16 | ** |
| S | 52,7 | 134 | 3.913 | 68 | 5.227 | 75 | *** |
| Sb | 0,16 | 133 | 0,26 | 102 | 0,25 | 75 | ns |
| Se | < BG | --- | 2,31 | 494 | 28,4 | 53 | *** |
| Sn | 0,04 | 60 | 0,23 | 113 | 0,28 | 98 | ** |
| Sr | 3,14 | 386 | 132 | 106 | 199 | 94 | ** |
| Ti | 0,01 | 165 | 0,05 | 125 | 0,01 | 99 | ns |
| U | 0,14 | 142 | 7,98 | 148 | 4,39 | 118 | *** |
| Zn | 3,2 | 76 | 785 | 115 | 4.824 | 45 | *** |

Anmerkungen: BG: Bestimmungsgrenze

¹ der VC wird mit dem arithmetischen Mittel berechnet!

² Signifikanzen (F-Test): ns = $p > 0,05$ * = $p < 0,05$ ** = $p < 0,01$ *** = $p < 0,001$

Die erhöhten Ti-Gehalte bei gleichzeitig niedrigeren Na-Gehalten konventioneller Futtermittelzusatzstoffe könnten ein Indiz für einen höheren Zusatz an reineren aufbereiteten Na-Phosphaten (Solan 2019) in den Rezepturen für ökologische Futtermittelzusätze sein.

4.1.3 Phosphate für die Lebensmittelproduktion

Phosphormangel tritt beim Menschen nur unter extremen Lebensbedingungen wie z.B. Alkoholismus auf (Neumann 2017). Normal ist dagegen mittlerweile eine weit über dem physiologischen Bedarf liegende Versorgung mit Phosphor (s. Kap. 5.2), die allerdings andere gesundheitliche Gefahren birgt, wie in der Diskussion in Kap. 5.3 dargestellt wird.

Einen nicht unerheblichen Beitrag zur täglichen Phosphatzufuhr des Menschen leisten Phosphate, die aus rein technologischen Gesichtspunkten bei der Produktion von Lebensmitteln eingesetzt werden (s. Kap. 2, DF 2018, Eversberg 2014, NDR 2014, Prayon 2019 a).

Wie phosphorhaltige Futtermittelzusatzstoffe gehen auch Phosphate für die Lebensmittelproduktion auf Rohphosphate als Ausgangsmaterial zurück, jedoch unterliegen sie noch mehr Verarbeitungsprozessen und werden mit Zusätzen versehen, so dass ihre Zusammensetzung stark von denen phosphathaltiger Düngemittel abweichen kann. Wegen der hohen Reinheitsanforderungen des Lebensmittelgesetzes insbesondere in Bezug auf Schwermetalle (Siegl 2019), werden hier vorwiegend Phosphate eingesetzt, die mittels Destillation/Sublimation aus apatithaltigen Grundstoffen gewonnen werden. Das Verfahren wurde von Wöhler entwickelt, der kalzinierte Knochen verwendete (Winderlich 1929). Phosphate aus der thermischen Aufbereitung von Aschen sind fast frei von anderen Elementen (Schipper 2019) und daher für die Herstellung von Lebensmittelphosphaten besonders geeignet (Prayon 2019 a).

Im Mittel enthalten Lebensmittelphosphate bis zu 10 Mal weniger Mo und Sn, 20-40 Mal weniger As, Cd, Ni und Pb, bis zu 500 Mal weniger Cr, Cu und Zn, 2000-10.000 Mal weniger Mn und Co und bis zu 50.000 Mal weniger Al und Fe. Die Gehalte an B und Sb hingegen bewegen sich in der gleichen Größenordnung, Se war in keinem der hier untersuchten Lebensmittelphosphate nachweisbar (Tab. 4.1.3).

4.1.4 Grenzwertüberschreitungen bei As-, Cd-, Cr-, Pb- und U-Gehalten in Düngemitteln, Lebensmittel- und Futterphosphaten

Für alle drei hier bearbeiteten Stoffgruppen (Düngemittel, Futter- und Lebensmittelzusatzstoffe) gibt es umfangreiche Regelungen, für deren qualitative Beschaffenheit gibt es Grenzwerte für Schadstoffe, wobei die Auswahl der geregelten Schadelemente in jedem Gesetzeswerk unterschiedlich ist (Buzzer 2017, Dittrich und Klose 2008, 2012, 2013).

Lediglich die Elemente As, Cd und Pb sind für alle drei Gruppen geregelt und werden daher in der Tab. 4.1.4 vergleichend gegenüber gestellt: die Grenzwerte für Cd, Cr und Pb werden demnach von keiner der untersuchten Proben überschritten, die für U für von 4,5% der Düngemittelproben (s.a. Abb. 4.1.2) und 7,4% der Lebensmittelphosphate, jedoch von keinem der Futtermittelzusätze.

Bei As finden sich in jeder der drei Produktgruppen 2-4% Proben mit As-Gehalten oberhalb der gesetzlichen Grenzwerte (Tab. 4.1.4). Ursache hierfür könnte die chemische Ähnlichkeit von As und P sein (Tab. 4.1.1), wodurch bei jeder Form und jeder Stufe der chemisch-technischen Aufbereitung der Phosphate ein höherer Anteil an As als bei anderen Elementen nicht erfasst wird und ins Endprodukt übergeht.

Die Sorge der Düngemittelproduzenten hinsichtlich gesetzlich geregelter Cd-Grenzwerte scheint demnach unbegründet, eher könnte As problematisch werden. Im internationalen Vergleich liegen die Höchstgehalte für Futtermittelphosphate deutlich niedriger als zum Beispiel in Kenia, wo diese bis 20 mg/kg Arsen, 30 mg/kg Cadmium und Blei und 500 mg/kg Chrom enthalten dürfen (Kenya 2014).

Bislang ist die Höhe des U-Gehaltes in den drei Produktgruppen in keinem Land gesetzlich geregelt. Einzig in Serbien gilt derzeit für Phosphatdüngemittel ein Grenzwert von 129 mg/kg ²³⁸U Frischgewicht (was faktisch dem Gesamtgehalt an U entspricht), ohne den Gehalt auf P₂O₅ zu beziehen oder 1.600 Bq/kg (Mitrovic et al. 2015). In dem Datensatz dieser Arbeit lagen 17,4% aller mineralischen Düngerphosphate oberhalb dieses Wertes.

Das schon bei As auffällige Kutterphosphat für den Einsatz bei Lebensmitteln zeigte auch bei U einen über dem Grenzwert liegenden Gehalt.

Tab. 4.1.4: Grenzwerte (mg/kg) für As, Cd, Cr, Pb und U in Düngemittel, Futter- und Lebensmittelposphaten (in Klammern: Anteil der Proben im Datensatz).

| Element | Mineralische P-Dünger | Futtermittelphosphate | Lebensmittelposphate |
|----------------------|---|-----------------------|-----------------------|
| As | 40 (3,3%) | 10 (1,9%) | 1 (3,7%) ² |
| Cd | 50 pro kg P ₂ O ₅ ¹ (0%) | 10 (0%) | 1 (0%) |
| Cr _{gesamt} | 300 (0%) | - | - |
| Pb | 150 (0%) | 15 (0%) | 1 (0) |
| U | 50 pro kg P ₂ O ₅ ¹ (4,5%) | 10 (0%) | 1 (7,4%) ³ |

Anmerkungen: ¹ ab >5% P₂O₅
Quellen: EU (2019) EU Nr. 231/2012; Dittrich und Klose (2008); KBU (2012); EU (2013) Verordnung 1275/2013
² Kutterphosphat (Stabilisator E50),
³ Kutterphosphat (Stabilisator E50), Prayphos TCP 308 FG

Die zweite Lebensmittelposphatprobe mit Grenzwertüberschreitung bei U ist ein Prayphos TCP 308 FG (<http://www.prayon.com/media/pdf/publications/brochure-product-range.pdf>),

das mit sehr hohen Gehalten (mg/kg) an Al: 344; B 65,0; Cr: 11; Fe 333; Mg: 1927; Sr: 198, U: 1,9 aus dem Kollektiv herausragt.

4.1.5 Quantitative Einschätzung von Dünger-, Lebensmittel- und Futtermittelphosphaten als Belastungsquelle für Cd und U in der Nahrungskette

Düngung, Fütterung und menschliche Ernährung sind primäre Pfade für die diffuse Dispersion von Schadelementen in die Umwelt des Menschen. In der Reihenfolge Düngung, Fütterung, menschliche Ernährung nimmt aber auch die Distanz zwischen Quelle und potentielltem Ort einer Schadwirkung ab und damit steigt das Schadensrisiko insgesamt.

Nationale Stoffstrombilanzen haben über ihren wissenschaftlichen Wert hinaus politische Bedeutung bei der Bewertung der Auswirkungen gesetzlicher Umweltregelungen auf internationaler Ebene: Beispiele hierfür sind die nationalen (Frede 2003), regionalen und internationalen (OECD 2019) P-Bilanzen. Aber gerade wegen dieser politischen Komponente sind die dort veröffentlichten Zahlen nicht unbedingt bias-frei. Die in diesem Kapitel mitgeteilten Stoffmengen sind daher immer im Bezug zu ihrer Quelle zu sehen und sollen vorwiegend dem Vergleich von Größenordnungen der Quellenstärke einzelner Stoffströme dienen.

Die in den Tab. 4.1.3 mitgeteilten mittleren Gehalte erlauben es, mit den einzelnen Phosphatströmen assoziierte Elementzufuhren in die Nahrungskette quantitativ abzuschätzen. Diese sind letztlich nicht nur von der Konzentration in der Originalsubstanz, sondern auch von der Intensität der Phosphatdüngung abhängig. Um dem Rechnung zu tragen, hat sich der Bezug der Elementkonzentrationen auf den Phosphatgehalt eines Düngemittels eingebürgert, momentan allerdings nur für die Elemente Cd und U und in Düngemitteln. Bei Futtermittel- und Lebensmittelzusätzen wird der P-Gehalt im Produkt ebenfalls in P_2O_5 angegeben (EU 231/ 2012; EU 1275/ 2013), die Schwermetallgehalte beziehen sich auf das Produkt.

In Deutschland werden ungefähr 80% der Rohphosphate für die Düngung und 5% als Futterphosphate eingesetzt (Bundesanzeiger 2004). Nach van Norden (2015) und Schnug et al. (2003) werden in Deutschland ungefähr 107.089 t P für Düngung, 37.490 t P für Fütterung, 10.200 t P für Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittel sowie 10.030 t P für Lebensmittel verbraucht. Auf europäischer Ebene werden jährlich 85-90% der Phosphate für Düngemittel und Futterphosphate eingesetzt, etwa 1% (25.000 t/a P) gehen in Lebensmittelzusatzstoffe (Prayon 2019 b).

Insgesamt ergibt sich dadurch, wie in Tab. 4.1.5 zusammengestellt, ein Eintrag von 154.609 t/a P über diese drei Stoffströme, die insgesamt 2.952 kg/a U und 324 kg/a Cd in den Nahrungskreislauf einführen.

Tab. 4.1.5: Vergleich der geschätzten jährlichen U- und Cd-Einträge aus mineralischen P-Düngern sowie Futter- und Lebensmittelzusatzstoffen in Deutschland.

| | Jährlicher Eintrag |
|---------------------------------|---------------------------|
| Düngemittelphosphate | |
| P (t/a) (Mittel 2012-2018) | 107.089 ¹ |
| U (kg/a) | 2.549 |
| Cd (kg/a) | 307 |
| Futtermittelphosphate | |
| P (t/a) | 37.490 ² |
| U (kg/a) | 299/165 ⁴ |
| Cd (kg/a) | 16,5/17,2 ⁴ |
| Lebensmittelzusatzstoffe | |
| P (t/a) | 10.030 ³ |
| U (kg/a) | 78,4 |
| Cd (kg/a) | 0,1 |

Anmerkungen: Berechnungsgrundlagen Gehalte nach Tab. 4.1.2 und Tab. 4.1.3;

P-Mengen nach:

¹ Kratz und Schnug (2017) und Destatis (2018),

² Van Norden (2015),

³ Prayon (2019 b);

⁴ konventionell/ökologisch, jeweils unter Annahme der gesamten verbrauchten P-Menge, Flächenanteile 90,9:9,1 (Ökolandbau 2018)

Vom System Boden/Pflanze über das System Futter/Tier bis hin zum System Lebensmittel/Mensch nimmt die Quellenstärke zwar im Verhältnis 12:3:1 ab, was aber noch nichts über den tatsächlichen Transfer entlang dieser Kette aussagt.

EFSA (2013 und 2019) gibt z.B. an, dass zwischen 6 und 30% der täglichen P-Aufnahme des Menschen aus Zusatzstoffen stammt. Die gesundheitlichen Auswirkungen erhöhter Phosphataufnahmen mit der Nahrung werden in Kap. 5.3 diskutiert. Die individuelle Belastung steht in engem Zusammenhang zu den Ernährungsgewohnheiten und kann aus den Angaben in Tab. 2.1 abgeschätzt werden.

Im Kap. 4.2 dieser Arbeit wird ein Beitrag zur Quantifizierung des ersten Schrittes der Transferkette geleistet und im Kap. 5 die Ergebnisse im Kontext mit Ergebnissen der rezenten Literatur diskutiert.

4.2 Transferstudien mit ^{238}U und ^{235}U im Vegetationsversuch

Wie in Kapitel 4.1 gezeigt, werden mit Phosphatdüngern eine große Bandbreite an ökotoxikologisch relevanten Elementen in zum Teil großen Mengen zugeführt. U nimmt dabei eine besondere Stellung ein, als es gleich zwei Schädigungsmechanismen bedient, nämlich durch Radioaktivität und chemische Toxizität. Im Gegensatz zu Cd, einem anderen seit langem bekannten Problemelement in Phosphatdüngern, spielt U im wissenschaftlichen Diskurs um Umweltbelastungen aus der landwirtschaftlichen Düngung kaum eine Rolle. Eine Ursache hierfür ist sicherlich die Schwierigkeit des Herkunftsnachweises für U in Umweltkompartimenten vor dem natürlichen Hintergrund. Methode der Wahl ist in solchen Fällen die Verwendung von Isotopensignaturen, die bei vielen Elementen Genese und Herkunft differenzieren können (Annweiler und Erich 2019). Bei U sind es a) die sehr weit auseinanderliegenden Konzentrationen seiner einzelnen Isotope (Tab. 3.5.1) und b) die Tatsache, dass sich alle Isotope im säkularen Equilibrium befinden (Sattouf 2007), die Isotopensignaturen für die Untersuchung von Herkunft und Verbleib von U aus Düngern ungeeignet machen.

Vegetationsversuche zum Verhalten von U im System Boden/Pflanze sind immer noch selten, liefern praktisch wenig aussagefähige Adsorptionsisotherme oder haben einen realitätsfernen Versuchsaufbau in kleinen Versuchsgefäßen (Setzer 2013), so dass, wie es Dienemann und Utermann (2012) resümieren, der „Einfluss der Mineraldüngung auf die U-Konzentrationen des Sickerwassers und des Grundwassers sowie die Mobilität und damit Verlagerung des U noch nicht ausreichend untersucht sind“.

Im nachfolgenden wird ein Experiment vorgestellt, in dem reine Uranisotope als Marker verwendet wurden. Das Isotop ^{238}U ist zwar relativ einfach zu beziehen (Kap. 3), aber wegen seines schon hohen Anteils am natürlichen Isotopengemisch und damit dem Problem eines hohen Signalhintergrundes problematisch im Hinblick auf die statistische Sicherung experimenteller Effekte. In dieser Arbeit wurde nun erstmals der Versuch unternommen, die reinen Uranisotope ^{238}U und ^{235}U als Marker in einem biologischen Experiment zu verwenden.

4.2.1 Wiederfindung von ^{235}U in Böden

Veränderungen des Verhältnisses von ^{238}U und ^{235}U werden in der Literatur zum Nachweis des Einsatzes von DU (depleted Uranium)-Munition in militärischen Konflikten (Di Lella et al. 2005, Markovic und Stevovic 2019) oder von Kontaminationen im Umfeld kerntechnischer Anlagen (Yoshida 2000) berichtet. Die vorliegende Arbeit benutzt als erste reines ^{235}U für Verlagerungsstudien von U in Pflanzen und Böden und versucht damit Fehler, die aus analytischen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung des sehr weiten Verhältnisses der Isotope ^{238}U und ^{235}U entstehen können, zu vermeiden.

^{238}U und ^{235}U wurden in dieser Arbeit zu Substraten mit niedrigen (Sand) und hohen Ausgangsgehalten an U ("Barrel"-Substrate) gegeben. Tab. 4.2.1 vergleicht, wieviel ^{235}U bei gemessenen ^{238}U -gehalten und der Annahme von 0,72% ^{235}U am Gesamt-U-Gehalt zu erwarten gewesen wäre und wieviel ^{238}U und ^{235}U tatsächlich im *aqua regia*-Aufschluss wiedergefunden wurden.

Tab. 4.2.1: Wiederfindung von ^{235}U in Versuchsböden.

| Zeitpunkt | ^{238}U gemessen mg/kg | ^{235}U berechnet* mg/kg | ^{235}U gemessen mg/kg | Wiederfindung % |
|--|------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| Anfang | 162 | 1,17 | 0,62 | 53,0 |
| Ende | 122 | 0,88 | 0,47 | 53,4 |
| Anmerkungen: berechnet aus den Mittelwerten der ^{238}U -Konzentrationen aller Behandlungen der drei Substrate und einer Annahme von 0,72% ^{235}U am Gesamt-U-Gehalt; Zeit zwischen den Probennahmen am Anfang und Ende des Versuches = 49 Tage. Originaldaten im Anhang. | | | | |

Berücksichtigt man, dass die U-Konzentrationen im *aqua regia*-Aufschluss immer niedriger sind als es dem tatsächlichen Gesamtgehalt an U entsprechen würde, ist eine mittlere Wiederfindungsrate an ^{235}U von 53% durchaus als akzeptabel für den Nachweis der Güte der verwendeten Methodik anzusehen. Die Wiederfindungsraten waren dabei zwischen den drei Substraten statistisch (F-Test) nicht verschieden.

4.2.2 Einfluss von Substrat ^{238}U und ^{235}U auf das Massenwachstum von Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen

Von den vier, für den Gefäßversuch dieser Arbeit, gewählten Kulturarten konnten lediglich die Radieschen auf allen drei Substraten erfolgreich etabliert werden. Die Varianten mit Karotten, Senf und Sonnenblumen konnten in den Gefäßen mit Sand offensichtlich auf Grund einer bekämpfungsresistenten Pilzinfektion nicht bis zum Versuchsende gehalten werden.

Der Gefäßversuch dieser Arbeit war so angelegt, dass alle Versuchsglieder mit essentiellen Nährstoffen, Wasser und Licht optimal versorgt waren, d.h. Wachstumseffekte waren aus pflanzenbaulicher und pflanzenernährerischer Sicht nicht zu erwarten.

Die applizierten Mengen an U lagen ebenfalls weit unter den Schwellenwerten für phytotoxische Effekte (Meyer and McLendon 1997, Haneklaus and Schnug 2008). Die hohe U-Grundbelastung der "Barrel"-Substrate hatte bereits in den Versuchen von Lamas (2005) und Rivas (2005) keine signifikanten Wachstumseffekte verursacht.



Abb. 4.2.1: Suggestive hormetische und toxische Wirkung von ^{238}U und ^{235}U auf das Wachstum von Radieschen auf Sand. Erträge von links: Kontrolle 28,5 g FM/1,17 g TM/Gefäß, Mitte: ^{238}U : 47,6g FM, 1,67g TM/Gefäß; Rechts: ^{235}U : 32,9 g FM/1,24 g (Ertragsunterschiede nicht signifikant (F-Test: $p > 0,05$)).

Bei Applikation geringer Mengen an Radioaktivität wird jedoch in der Literatur immer wieder die Möglichkeit sogenannter "Hormesis" diskutiert. Hormesis (im englischen synonym mit "adaptive response") ist das radiologische Pendant zur "Homöopathie" bei chemisch-toxischen Substanzen (Calabrese und Baldwin 2002). Der Begriff überträgt die Hypothese des Paracelsus, dass geringe Dosen schädlicher oder giftiger Substanzen positiv auf Organismen wirken können, auf radioaktive Strahlung.

Markantester Protagonist von Hormesis ist der Amerikaner Luckey (1982) mit seiner Theorie, dass die Atombombenabwürfe auf Hiroshima und Nagasaki im Ergebnis durch Hormesis mehr Menschen genützt als getötet oder geschädigt haben.

Wenngleich zum Zeitpunkt der Zwischenernte des Versuches rein visuell Wachstumsunterschiede zwischen Behandlungen festzustellen waren, die den Verdacht einer spezifischen hormetischen oder toxischen Wirkung von ^{238}U und ^{235}U stützen könnten, blieben die Differenzen zwischen den Frisch- und Trockenmasseerträge schon im F-Test unterhalb der Signifikanzschwelle von $p > 0,05$ (alle Einzelergebnisse im Anhang).

4.2.3 Konzentrationen an ^{238}U und ^{235}U in Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen auf unterschiedlichen Substraten und Applikation von ^{238}U und ^{235}U

Tab. 4.2.2 zeigt die Konzentrationen an ^{238}U und ^{235}U in Böden und Pflanzen 49 Tage nach der Applikation von $155\text{ }\mu\text{g/Gefäß}$ ^{238}U bzw. ^{235}U zu den verschiedenen Versuchsvarianten. Kursiv dargestellt sind in der Tabelle die entsprechenden Konzentrationen in den Pflanzen der unbehandelten Kontrollen.

In den nicht mit ^{235}U behandelten Sand- und Feldsubstraten konnte kein ^{235}U nachgewiesen werden, wohl aber in den Behandlungen und zwar im Mittel etwa $98,6\text{ }\mu\text{g/kg}$ ^{235}U . Bei gleichmäßiger Verteilung der $155\text{ }\mu\text{g}$ ^{235}U im Gefäß wäre eine Konzentration von nur $<50\text{ }\mu\text{g/kg}$ ^{235}U zu erwarten gewesen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Isotopenlösungen oberflächlich und ohne weitere Einarbeitung aufgebracht wurden (Kap. 3) und die Beprobung zum Ende des Versuches offenbar überwiegend Bodenmaterial aus den oberen Schichten des Gefäßes erfasst hat. Insgesamt ist mit diesem Ergebnis der Nachweis erbracht worden, dass durch Düngung zugeführtes ^{235}U analytisch eindeutig wiedergefunden wurde. Ganz anders sieht das Bild in den Varianten aus, in denen ^{238}U appliziert wurde: hier ist das zugeführte ^{238}U vor dem natürlichen ^{238}U -Hintergrund (kursive Zahlen geben in Tab. 4.2.2 die Gehalte der unbehandelten Kontrollen wieder) nicht sicher zu differenzieren (Tab. 4.2.2).

Bei hohen "natürlichen" U-Gehalten (in diesem Experiment simuliert durch das "Barrel"-Substrat) wird es erwartungsgemäß auch schwieriger, das Signal der frisch zugeführten Mengen an ^{235}U vom Hintergrund zu differenzieren: Nur bei 2 von 4 Kulturarten konnten in den mit ^{235}U gedüngten Varianten Anstiege der ^{235}U -Konzentrationen bestimmt werden (Tab. 4.2.2).

Tab. 4.2.2: Mittlere Konzentrationen an ^{238}U und ^{235}U ($\mu\text{g/kg}$) in Böden, Radieschen, Karotten, Sonnenblumen und Senf 49 Tage nach Applikation von $155\mu\text{g/Gefäß}$ ^{238}U bzw. ^{235}U .

| Pflanze | Substrat | Boden | | Blatt | |
|-------------|----------|------------------|--------------------|------------------|------------------|
| | | ^{235}U | ^{238}U | ^{235}U | ^{238}U |
| Radieschen | Sand | 92,2 | 872 | 147 | 256 |
| | | <BG | 295 | <BG | 108 |
| | Feld | 101 | 831 | 19,8 | 115 |
| | | <BG | 804 | <BG | 99,2 |
| | Barrel | 1.201 1.147 | 279.342 323.460 | 79,1 <BG | 3.143 3.456 |
| Karotte | Feld | 103 | 916 | 10,7 | 55,6 |
| | | <BG | 1.388 | <BG | 54,5 |
| | Barrel | 1.216 | 305.552 | <BG | 1.588 |
| | | 1.011 | 283.074 | <BG | 1.100 |
| Senf | Feld | 92 | 835 | <BG | 97,4 |
| | | <BG | 1.579 | <BG | 95,1 |
| | Barrel | 950 | 278.778 | <BG | 971 |
| | | 924 | 265.631 | <BG | 548 |
| Sonnenblume | Feld | 100 | 1.575 | <BG | 103 |
| | | <BG | 1.091 | <BG | 81 |
| | Barrel | 1.138 | 290.494 | <BG | 412 |
| | | 950 | Probe unbrauchbar | <BG | 366 |

Anmerkungen: Behandlung: Zufuhr von $155\mu\text{g}$ ^{238}U bzw. ^{235}U ; Werte der unbehandelten Kontrollen in Böden und Pflanzen *kursiv.*; BG: Bestimmungsgrenze für U in der Trockensubstanz von Böden und Pflanzen = $0,2 \mu\text{g/kg U}$

Im Aufwuchs konnte das durch Düngung zugeführte ^{235}U nur bei Radieschen und Karotten nachgewiesen werden (Tab. 4.2.2), nicht jedoch in Senf und Sonnenblumen, dort lagen die Konzentrationen an ^{235}U in den Blättern stets unterhalb der Bestimmungsgrenze. Im Vergleich zu den Kontrollen lagen die ^{238}U -Gehalte der mit ^{238}U gedüngten Varianten (mit Ausnahme der Radieschen auf dem "Barrel"-Substrat) tendenziell, aber nicht statistisch gesichert, höher. Die Ausgangsgehalte an ^{235}U der Kontrollen auf Sand und Feldboden sind nahe oder unter der Bestimmungsgrenze, so dass lediglich der Nachweis an ^{235}U im Aufwuchs der Radieschen und Karotten ein eindeutiger Hinweis darauf ist, dass U aus der Düngung von den Pflanzen aufgenommen wurde.

4.2.4 Bioakkumulationskoeffizienten für den Transfer von ^{238}U und ^{235}U in Blättern von Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen

Im Hinblick auf die Abschätzung der Gefährdung von Kontaminationen für die Nahrungskette ist eine quantitative Beschreibung des Transfers von U aus dem Boden in die Pflanzen erforderlich. Der Begriff "Bioakkumulationskoeffizient" ist dabei der Quotient aus dem Gesamtgehalt in der Trockenmasse der Pflanzen und dem Gehalt in der Trockenmasse des Bodens. Beim Konzentrationsfaktor steht anstelle des Gesamtgehaltes der mit einem Lösungsmittel extrahierbare Gehalt (Heine und Wiechen 1978, Haneklaus und Schnug 2001). Beide Begriffe werden oft synonym verwendet. Die Arbeit von Rivas (2005) ergab, dass Konzentrationsfaktoren für U um das 2-3-fache über den Bioakkumulationskoeffizienten lagen. Im Gegensatz dazu berechnen sich Transferfaktoren aus der Division der spezifischen Aktivität der Frischmasse der Pflanzen durch die spezifische Aktivität der Frischmasse der Böden. Transferfaktoren gehen historisch auf die Zeit zurück, wo die Nachweisempfindlichkeit massenspektrometrischer Methoden für die quantitative Bestimmung einzelner Isotope noch ungenügend war. Die für ^{235}U berechneten Bioakkumulationskoeffizienten dürften daher Transferfaktoren am nächsten kommen. Setzer (2013) berechnet des Weiteren „Elementfaktoren“, die aber bislang in der Literatur nicht weiter erwähnt oder definiert werden.

Wegen analytischer Probleme fehlen für Senf und Sonnenblumen teilweise die für die Berechnung von Bioakkumulationskoeffizienten von ^{235}U notwendigen Daten (Tab. 4.2.2). Dort, wo jedoch für beide Isotope Bioakkumulationskoeffizienten berechnet werden konnten, stimmen diese in der Größenordnung sehr gut überein (Tab. 4.2.3). Erwartungsgemäß steigt der Bioakkumulationskoeffizient mit abnehmendem U-Gehalt im Boden: im Falle von Radieschen bei ^{235}U von 0,07 auf dem hoch belasteten "Barrel"-Substrat auf 1,59 auf dem Sand mit niedrigem U-Gehalt, was heißt, dass nur auf dem Sand und nur von den Radieschen U im Sinne höherer Konzentrationen in den Pflanzen als im Boden akkumuliert wurde.

Die Bioakkumulationskoeffizienten für ^{238}U berechnen sich entsprechend zwischen 0,01 und 0,29 in den mit ^{238}U gedüngten Varianten, bzw. zwischen 0,01 und 0,37 in den Kontrollen und liegen damit geringfügig, aber statistisch signifikant (F-Test) niedriger als die entsprechenden Werte für ^{235}U (Tab. 4.2.3). Diese Werte liegen damit recht genau in dem Bereich, der sich aus den von Schroetter et al. (2005) mitgeteilten U-Gehalten in *Lolium perenne* auf den damaligen Ausgangssubstraten für den Gefäßversuch dieser Arbeit berechnen lassen.

Tab. 4.2.3: Bioakkumulationskoeffizienten für den Transfer von ^{238}U und ^{235}U in Blätter von Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen binnen einer Versuchsdauer von 49 Tagen.

| Pflanze | Substrat | Bioakkumulationskoeffizient | |
|---|----------|-----------------------------|--------------------------|
| | | ^{235}U | ^{238}U |
| Radieschen | Sand | 1,59 | 0,29 <i>0,37</i> |
| | Feld | 0,20 | 0,14 <i>0,12</i> |
| | Barrel | 0,07 | 0,01 <i>0,01</i> |
| Karotte | Feld | 0,10 | 0,06 <i>0,04</i> |
| | Barrel | ### | 0,01 <i><0,01</i> |
| Senf | Feld | ### | 0,12 <i>0,06</i> |
| | Barrel | ### | <0,01 <i><0,01</i> |
| Sonnenblume | Feld | ### | 0,07 <i>0,07</i> |
| | Barrel | ### | 0,01 |
| Anmerkungen: ### = nicht bestimmbar; Originaldaten im Anhang. Werte der unbehandelten Kontrollen <i>kursiv</i> | | | |

Die mit Zusatz von ^{238}U ermittelten Bioakkumulationskoeffizienten unterschieden sich statistisch (F-Test) nicht von den nur mit dem ^{238}U -Ausgangsbestand der Substrate berechneten Werte.

Im Ergebnis akkumulieren die beiden Wurzelfrüchte Radieschen und Karotte deutlich mehr U als die Samenfrüchte Senf und Sonnenblume, wobei sich die tendenziell höheren Bioakkumulationskoeffizienten für ^{235}U aus den geringeren Bodengehalten ergeben; die Unterschiede der Bioakkumulationskoeffizienten zwischen beiden Isotopen sind jedoch statistisch nicht signifikant (F-Test).

Eine weitergehende Differenzierung der Pflanzen in Blätter, Stengel und Blüten zeigte keine signifikanten Unterschiede in der Verteilung beider U-Isotope innerhalb der Pflanzen (s. Daten im Anhang).

4.2.5 Verteilung von ^{238}U und ^{235}U in Speicherwurzeln von Radieschen und Karotten

Pflanzenwurzeln stehen im direkten Kontakt mit Kontaminanten im Boden. Die Bestimmung von U in Speicherwurzeln ist jedoch wegen der fast unmöglichen Trennung zwischen oberflächlich anhaftendem und tatsächlich in die Wurzel aufgenommenem U hinsichtlich ihrer Aussagekraft begrenzt.

Bei Radieschen lagen die Gehalte beider Isotope in den Speicherwurzeln im Vergleich zu den Gehalten der Blätter stets etwa doppelt so hoch (Tab. 4.2.2 und Tab. 4.2.4), was im Einklang mit vielen anderen Untersuchungen steht (Ebbs et al. 1998, Mitchell et al. 2013).

Die ^{235}U -Konzentrationen in Speicherwurzeln und Blättern der Karotten dagegen lagen auf dem Feldboden unter oder knapp im Bereich der Bestimmungsgrenze (Tab. 4.2.2 und Tab. 4.2.4), auf dem bereits mit U belasteten „Barrel“-Substrat war nach Zufuhr von ^{235}U das Isotop sowohl in den Wurzeln als auch in den Blättern quantifizierbar (Tab. 4.2.2 und Tab. 4.2.4).

Das Schälen der Karotten zeigt erwartungsgemäß, dass tendenziell mehr U im Bereich der Schalen als in der Speicherwurzel selbst lokalisiert ist (Tab. 4.2.4).

Tab. 4.2.4: Konzentrationen an ^{238}U und ^{235}U ($\mu\text{g/kg}$) in Speicherwurzeln von Radieschen und Karotten und Karottenschalen 49 Tage nach Applikation von $155\mu\text{g/Gefäß}$ ^{238}U bzw. ^{235}U .

| Pflanze | Substrat | Speicherwurzeln | | Schalen | |
|------------|----------|---|------------------|------------------|------------------|
| | | ²³⁵ U | ²³⁸ U | ²³⁵ U | ²³⁸ U |
| Radieschen | Sand | 240 | 599 | --- | --- |
| | | <i><BG</i> | <i>143</i> | --- | --- |
| | Feld | 58,8 | 164 | --- | --- |
| | | <i><BG</i> | <i>106</i> | --- | --- |
| | Barrel | 155 | 5.508 | --- | --- |
| | | <i>11,6</i> | <i>3.667</i> | --- | --- |
| Karotte | Feld | <i><BG</i> | 56,7 | 45,0 | 104 |
| | | <i><BG</i> | <i>158</i> | <i><BG</i> | <i>89,1</i> |
| | Barrel | 147 | 12.008 | 124 | 14.978 |
| | | <i><BG</i> | <i>10.728</i> | <i>66,7</i> | <i>18.749</i> |
| | | Anmerkungen: BG = Bestimmungsgrenze; Werte der unbehandelten Kontrollen in <i>kursiv.</i> ; korrespondierende Gehalte der Blätter und Böden in Tab. 4.1.2; Originaldaten im Anhang. | | | |

4.2.6 Bioakkumulationskoeffizienten für den Transfer von ^{238}U und ^{235}U in Speicherwurzeln von Radieschen und Karotten

Insgesamt unterscheiden sich die Bioakkumulationskoeffizienten für beide U-Isotope für Speicherwurzeln (Tab. 4.2.5) kaum von denen für Blätter (Tab.4.2.3).

Tab. 4.2.5: Bioakkumulationskoeffizienten für den Transfer von ^{238}U und ^{235}U in Speicherwurzeln von Radieschen und Karotten und Karottenschalen binnen einer Versuchsdauer von 49 Tagen.

| Pflanze | Substrat | Speicherwurzeln | | Schalen | |
|--|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | ^{235}U | ^{238}U | ^{235}U | ^{238}U |
| Radieschen | Sand | 2,60 | 0,69 | --- | --- |
| | | | <i>0,48</i> | --- | --- |
| | Feld | 0,58 | 0,20 | --- | --- |
| | | | <i>0,13</i> | --- | --- |
| | Barrel | 0,13 | 0,02 | --- | --- |
| | | | <i>0,01</i> | --- | --- |
| Karotte | Feld | ### | 0,06 | 0,44 | 0,11 |
| | | ### | <i>0,11</i> | | <i>0,06</i> |
| | Barrel | 0,12 | 0,04 | 0,10 | 0,49 |
| | | ### | <i>0,04</i> | <i>0,66</i> | <i>0,07</i> |
| | | | | | |
| | | | | | |
| Anmerkungen: BG= Bestimmungsgrenze; Werte der unbehandelten Kontrollen in <i>kursiv</i> ; ### nicht bestimmbar; Originaldaten im Anhang. | | | | | |

Im Ergebnis akkumulieren die beiden Wurzelfrüchte Radieschen und Karotte deutlich mehr U als die Samenfrüchte Senf und Sonnenblume, wobei sich die tendenziell höheren Bioakkumulationskoeffizienten für ^{235}U aus den geringeren Bodengehalten ergeben; die Unterschiede der Bioakkumulationskoeffizienten zwischen beiden Isotopen sind jedoch statistisch nicht signifikant (F-Test), liegen aber für Speicherwurzeln in etwa doppelt so hoch wie für Blätter.

Eine weitergehende Differenzierung der Pflanzen in Blätter, Stengel und Blüten zeigte keine signifikanten Unterschiede in den Bioakkumulationskoeffizienten der U-Isotope innerhalb der Pflanzen.

4.2.7 Aufnahme an ^{238}U und ^{235}U durch Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen

Bioakkumulationskoeffizienten berechnen sich aus Konzentrationen, sagen aber noch nichts über den mengenmäßigen Transfer von U aus dem Boden in Pflanzen aus. Tab. 4.2.6 berichtet die unter Verwendung der Trockenmasseerträge und U-Konzentrationen berechneten U-Aufnahmen durch die Pflanzen der einzelnen Varianten. Unterschiede im Massenwachstum überlagern im Ergebnis dabei oft Unterschiede in den Elementkonzentrationen, so dass bei ^{238}U die Kontrollen von Karotten und Senf höhere Aufnahmen realisierten als die Behandlungen (Tab. 4.2.6).

Tab. 4.2.6: Gesamtaufnahme von ^{238}U und ^{235}U ($\mu\text{g}/\text{Gefäß}$) durch Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen.

| Pflanze | Substrat | ^{235}U | | ^{238}U | |
|-------------|----------|------------------|-------------|------------------|-------------|
| | | Behandlung | Kontrolle | Behandlung | Kontrolle |
| Radieschen | Sand | 0,83 | <i>0,01</i> | 1,37 | <i>0,37</i> |
| | Feld | 0,70 | <i>0,01</i> | 2,37 | <i>1,39</i> |
| | Barrel | 1,02 | <i>0,17</i> | 52,9 | <i>43,8</i> |
| Karotte | Feld | 0,57 | <i>0,01</i> | 3,17 | <i>4,58</i> |
| | Barrel | 1,45 | <i>0,65</i> | 168 | <i>195</i> |
| Senf | Feld | 0,32 | <i>0,01</i> | 4,93 | <i>5,05</i> |
| | Barrel | 0,11 | <i>0,11</i> | 11,6 | <i>13,5</i> |
| Sonnenblume | Feld | 0,09 | <i>0,01</i> | 1,02 | <i>0,81</i> |
| | Barrel | 0,09 | <i>0,09</i> | ### | ### |

Anmerkungen: Behandlung: Zufuhr von $155\mu\text{g } ^{238}\text{U}$ bzw. ^{235}U ; Kontrolle = *kursiv*,
nicht bestimmbar; Originaldaten im Anhang.

Sand und Feldboden enthalten ohne externe Zufuhr von ^{235}U Gehalte weit unterhalb der Bestimmungsgrenzen der in dieser Arbeit verwendeten Analytik. Dementsprechend werden von den Pflanzen der Kontrollen auch keine signifikanten Mengen an ^{235}U aufgenommen (Tab. 4.2.6). Die Zufuhr von ^{235}U führte insbesondere bei den Wurzelfrüchten zu einer signifikanten (F-Test) Aufnahme an ^{235}U durch die Pflanzen (Tab. 4.2.6).

Mit Ausnahme von Karotten und Senf haben auch bei ^{238}U die Pflanzen höhere Mengen an ^{238}U aus dem Substrat aufgenommen (Tab. 4.2.6); durch das sehr unterschiedliche Wachstum der einzelnen Pflanzen ist dieses Ergebnis im gesamten Versuch für ^{238}U nicht einheitlich.

4.2.8 Aufnahmekoeffizienten für ^{238}U und ^{235}U durch Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen

Bei Nährelementen, die Pflanzen mit Düngemitteln zugeführt werden, wird als Maßzahl für die Effizienz der Maßnahme der „Ausnutzungskoeffizient“ (A) berechnet. Zur Berechnung des Ausnutzungskoeffizienten gibt es zwei grundsätzliche Ansätze: bei der sogenannten Differenzdüngungsmethode (auch kurz als „Differenzmethode“ bezeichnet) ergibt sich A als prozentualer Anteil der gedüngten Nährelementmenge (D) an der Differenz von einer der gedüngten Variante aufgenommenen Nährelementmenge (B) minus der von einer ungedüngten Kontrolle aufgenommenen Nährelementmenge (C) (Schnug und Haneklaus 2016):

$$A (\%) = (B-C)/D * 100$$

Bei diesem Ansatz wird unterstellt, dass die von der ungedüngten Kontrolle aufgenommene Nährelementmenge diejenige ist, die aus natürlichen Bodenvorräten entstammt. In der Düngerlehre ergibt sich dann die zu düngende Nährelementmenge als die Differenz zu derjenigen Nährelementmenge, die für ein bestimmtes Ertragsziel notwendig ist.

Die Annahme, dass ein bestimmter Anteil der in Pflanzen wiedergefundenen Elementmenge nicht direkt aus dem Düngemittel, sondern aus bereits am Standort vorhandenen Vorräten im Boden entstammt, macht die Differenzmethode nur für einen Betrachtungszeitraum von einer Vegetationsperiode geeignet, weil auch von der aktuell mit Düngung zugeführten Elementmenge nicht alles von den Pflanzen aufgenommen wird, sondern ein Teil entweder durch Verluste (z.B. Auswaschung, Ausgasung, Erosion) aus dem System verloren geht oder im bereits vorhandenen Bodenvorrat aufgeht. Der Bodenvorrat besteht daher hypothetisch aus Resten früherer Zufuhren mit Düngung und dem nativen Bestand aus den Ausgangsgesteinen der Bodenbildung. Für die Nachverfolgung der Ausnutzung eines gedüngten Elementes über mehrere Vegetationsperioden hinweg oder gar seine Bestimmung für einen infiniten Zeitraum ist die Differenzmethode wenig geeignet, weil anzunehmen ist, dass der Beitrag der aus früheren Düngungen noch im Boden verbliebenen Elementmengen mit der

physikochemischen Alterung ihrer Verbindungen im Boden sich stetig verändert. Ein Ausweg aus diesem Dilemma ist die Verwendung von durch Isotopen markierten Elementen bei der Düngung, was dann als Isotopenmethode bezeichnet wird (Schnug und Haneklaus 2016). Besonders geeignet hierzu sind stabile oder besonders langlebige Isotope. In dieser Arbeit wird im weiteren Verlauf der Begriff Ausnutzungskoeffizient durch Aufnahmekoeffizient ersetzt, da es sich bei U um ein Element ohne bekannten Nutzen für die Pflanzen handelt.

Die intensive Diskussion um die infinite Ausnutzung der endlichen Ressource P in der Düngung hat eine weitere Methode zur Bestimmung des Ausnutzungsgrades hervorgebracht, die als scheinbare Ausnutzung bezeichnet wird. Bei P erbringt die Berechnung der langfristigen (infiniten) Ausnutzung mit der Differenzmethode systematisch bedingt zu niedrige Ausnutzungsgrade. Eine Verwendung von Isotopen zur Verfolgung der langfristigen Ausnutzung ist nicht möglich, da P mit ^{31}P nur ein stabiles Isotop besitzt und das langlebigste Radionuklid ^{33}P nur eine Halbwertszeit von 25,3 Tagen hat.

Bei der Berechnung der scheinbaren Ausnutzung wird unterstellt, dass der natürliche Ausgangsgehalt eines Substrates an dem betreffenden Element sowie seine Verluste aus dem System vernachlässigbar klein sind und alles, was an dem betreffenden Element im Substrat vorhanden ist, Überreste historischer Zufuhren (Düngungen in der Vergangenheit) sind (Schnug und Haneklaus 2016). In diesem Fall ergibt sich die scheinbare Ausnutzung (sA) der applizierten Menge eines Elementes über einen infiniten Zeitraum hinweg als prozentualer Anteil der gedüngten Nährelementmenge (D) an der von einer gedüngten Variante aufgenommenen Nährelementmenge (B) (Schnug and Haneklaus 2016):

$$A (\%) = B/D * 100$$

Tab. 4.2.7 gibt die nach den verschiedenen Ansätzen aus den von den Versuchspflanzen aufgenommenen Mengen an ^{238}U und ^{235}U berechneten Aufnahmekoeffizienten wieder.

Die Fehleranfälligkeit der Differenzmethode bei großen Wachstumsunterschieden zwischen Behandlung und Kontrollen zeigt sich in der Tabelle besonders an den Ergebnissen für ^{238}U bei Karotten und Senf, wo sich unsinnige negative Aufnahmekoeffizienten ergeben würden.

Die mit ^{235}U erzielten Aufnahmekoeffizienten bei Anwendung der Differenzmethode entsprechen weitestgehend den als scheinbar berechneten Aufnahmekoeffizienten. Demnach würden von über Düngung zugeführtem U bei Wurzelfrüchten 0,5-0,6%, bei Samenfrüchten hingegen nur 0,1-0,15% durch die Pflanzen aufgenommen und dem System entzogen.

Tab. 4.2.7: Aufnahmekoeffizienten (AK) für ^{238}U und ^{235}U durch Radieschen, Karotten, Senf und Sonnenblumen bei einer Versuchsdauer von 49 Tagen.

| Pflanze | Substrat | Differenzmethode | | scheinbare Aufnahme | |
|-------------|----------|------------------|------------------|---------------------|------------------|
| | | ^{235}U | ^{238}U | ^{235}U | ^{238}U |
| Radieschen | Sand | 0,53 | 0,65 | 0,54 | 0,88 |
| | Feld | 0,45 | 0,63 | 0,45 | 1,53 |
| | Barrel | 0,55 | 0,61 | 0,65 | 34,1 |
| Karotte | Feld | 0,36 | ### | 0,37 | 2,05 |
| | Barrel | 0,52 | ### | 0,93 | 10,8 |
| Senf | Feld | 0,20 | ### | 0,21 | 3,19 |
| | Barrel | 0,26 | ### | 0,27 | 7,48 |
| Sonnenblume | Feld | 0,05 | 0,06 | 0,06 | 0,65 |
| | Barrel | 0 | 0,06 | 0,06 | ### |

Anmerkungen: Differenzmethode: $\text{AK} = ((\text{Aufnahme behandelte Variante} / \text{Aufnahme un behandelter Variante}) / 155) * 100$; scheinbare Aufnahme $\text{AK} = (\text{Aufnahme behandelte Variante} / 155) * 100$; ### nicht bestimmbar; Originaldaten im Anhang.

Im Gegenzug bedeutet das aber auch, dass der überwiegende Teil des mit der Düngung zugeführten U im Boden verbleibt, sich dort entweder akkumuliert oder durch Auswaschung und Erosion in benachbarte Ökosysteme verfrachtet wird.

4.3 Auswaschung von ^{238}U und ^{235}U in einem simulierten Jahresberegnungsversuch

Mit der Untersuchung von Düngemitteln, Futter- und Lebensmittelzusatzstoffen wurden in dieser Arbeit Komponenten des Eintrages von U und anderen Elementen über den Feststoffpfad in die Nahrungskette untersucht. Aus der Arbeit von Hassoun (2012) ist jedoch evident, dass gerade für U der Flüssigkeitspfad je nach U-Gehalt der aufgenommenen Flüssigkeiten dominierend werden kann. Mit Düngemitteln wird die bei weitem größte Menge an U in Agrarökosysteme eingetragen (Tab. 4.1.5). Mit Düngemitteln ausgebrachte Elemente, gleich ob für Pflanzen lebensnotwendig oder für Organismen schädlich, werden über kurz oder lang in benachbarte Umweltkompartimente verfrachtet, wovon wiederum Grund- und Oberflächengewässer direkte Eintrittspforten in die Nahrungskette sind. Die Untersuchungen

u.a. von Smidt (2011) bestärken die Vermutung, dass Trinkwasser bereits in nicht unerheblichem Umfang mit U aus Düngemitteln belastet ist, jedoch ist die Datenbasis für eine sichere Quantifizierung noch unzureichend ist. Forschungsarbeiten zur Auswaschung von U aus Böden befassen sich fast ausschließlich entweder mit durch bergbauliche oder militärische Aktivitäten belastete Flächen und deren Dekontamination (u.a. Baumann et al. 2008, Francis 1993, Read et al. 2008, Schimmack 2005) oder modellieren nukleare Altlasten (Jacques et al. 2008).

Ogleich nicht primäre Aufgabe dieser Arbeit, wurde der weiter oben beschriebene Gefäßversuch noch einer "Nachnutzung" für eine empirische Abschätzung von Auswaschungsverlusten von mit der Düngung zugeführtem U genutzt.

Verwendet wurden hierzu nur die Varianten mit Senf und Karotten, da die Böden dem Augenschein nach am wenigsten durch den Erntevorgang gestört waren.

Jedes Gefäß erhielt über einen Zeitraum von 3 Monaten eine tägliche Beregnungsmenge von 250 mL *aqua bidest*, die binnen 10 Minuten mit einer Gießbrause aufgebracht wurde. Der Versuch wurde abgeschlossen nachdem in allen Varianten etwa 4500 mL Sickerwasser aufgefangen worden waren, die genauen Mengen sind in der Tabelle 4.3.1.b dargestellt. Die insgesamt applizierten Wassermengen betrugen je nach Variante zwischen 10 und 15 L/Gefäß, was bei einer Oberfläche eines Mitscherlich-Gefäßes von 314 cm² einer Niederschlagsmenge von 333-500 mm und einer Versickerung von 143 mm gleich kommt. Dies entspricht in etwa der Niederschlagssituation in Deutschland im Jahr 2018 (Wetterkontor 2019).

In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der letzten Beprobung dargestellt, die summativ die gesamte Zeitreihe repräsentiert.

Zusammengefasst wurden auch die Ergebnisse aller Varianten einer Kulturart und eines Substrattypes (Kontrolle und Behandlung mit ²³⁸U und ²³⁵U) sowie die drei Wiederholungen, weil die Ergebnisse zwischen den Behandlungen statistisch (F-Test) nicht signifikant verschieden waren.

Als Vergleichs- und Orientierungsgröße für die Bilanzierungen werden in den Tab. 4.3.1.a bis Tab. 4.3.1.c auch die Ergebnisse für P mit angegeben.

Es ist bekannt, dass die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Modellversuchen wie dem hier dargestellten mit Ergebnissen aus der Literatur nur sehr eingeschränkt möglich ist, da zu viele Parameter zu unterschiedlich sind. Umso mehr überrascht, dass die Resultate mit den wenigen aus der Literatur bekannten Versuchen ähnlicher Zielsetzung recht gut übereinstimmen:

Als Leitgröße mag hierzu zunächst die auf das Jahr berechnete Auswaschung von P dienen, die unter Berücksichtigung der Intensität der Beregnung (nicht der absoluten Höhe!) mit etwa 1kg/ha P komplett im Bereich der bisher in der Literatur für deutsche Ackerböden mitgeteilten Werte liegt (z.B. Kooperation Lysimeter 2018, Schnug 1978).

Die U-Konzentrationen in den Eluaten stimmten ebenfalls mit den unter Freilandbedingungen auf vergleichbaren Böden und unter ähnlichem Wasserregime überein (Bigalke et al. 2018).

Tab. 4.3.1.a: Auswaschung von P, ^{235}U und ^{238}U in einem simulierten Jahresberegnungsversuch: Gesamtgehalte und Gesamtmengen (Versuchsdauer 12 Wochen).

| Substrat | Gesamtgehalt im Substrat | | | Gesamtmenge je Gefäß | | |
|--|--------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------|------------------------|------------------------|
| | P mg/kg | ^{235}U µg/kg | ^{238}U µg/kg | P mg | ^{235}U µg | ^{238}U µg |
| Sand | 186 | 34 | 597 | 837 | 135 | 2.687 |
| Feld | 440 | 44 | 937 | 1.980 | 198 | 4.217 |
| Barrel | 981 | 1.001 | 306.000 | 4.415 | 4.501 | 1.377.000 |
| Anmerkung: Mittelwerte aus allen Karotten- und Senf- Varianten eines Substrates, keine statistische Signifikanz (F-Test) zwischen Kulturen und Behandlungen, aber zwischen den Substraten ($P < 0.001$). | | | | | | |

Leider lagen die Konzentrationen an ^{235}U im Eluat, außer in den Proben von den "Barrel"-Substraten, fast immer unterhalb der Bestimmungsgrenzen, was aber insofern von untergeordneter Bedeutung ist, als die wenigen in der Literatur verfügbaren Werte zur Auswaschung von U aus Böden mit vergleichbaren Umgebungsparametern sich stets auf den Gesamtgehalt an U beziehen (was faktisch dem Gehalt an ^{238}U entspricht).

Tab. 4.3.1.b: Auswaschung von P, ^{235}U und ^{238}U in einem simulierten Jahresberegnungsversuch: Eluatmengen, Gesamtgehalte im Eluat und ausgewaschene Mengen (Versuchsdauer 12 Wochen).

| Substrat | Eluat mL | Konzentration im Eluat | | | Ausgewaschene Menge | | |
|--|-------------|------------------------|------------------|------------------|---------------------|------------------|------------------|
| | | P | ^{235}U | ^{238}U | P | ^{235}U | ^{238}U |
| | | mg/L | µg/L | µg/L | mg/Gefäß | µg/Gefäß | µg/Gefäß |
| Sand | 4.482 | 706 | < BG | 2,19 | 3,16 | ### | 9,82 |
| Feld | 4.541 | 713 | < BG | 0,174 | 3,20 | ### | 0,79 |
| Barrel | 4.501 | 1.303 | 1,11 | 78,9 | 5,87 | 5,00 | 355 |
| Anmerkung: Mittelwerte aus allen Karotten- und Senf- Varianten eines Substrates, keine statistische Signifikanz (F-Test) zwischen Kulturen und Behandlungen, aber zwischen den Substraten ($P < 0.001$), ### nicht bestimmbar. | | | | | | | |

Schimmack et al. (2005) ermittelten in ihren Perkolationsversuchen wöchentliche Auswaschungsraten von 0,01 µg U, was unter Berücksichtigung unterschiedlicher Versuchsbedingungen in der Größenordnung recht gut mit den, in dem Versuch dieser Arbeit ermittelten, Ergebnissen übereinstimmt (Tab. 4.3.1.b).

Tab. 4.3.1.c: Auswaschung von P, ^{235}U und ^{238}U in einem simulierten Jahresberechnungsversuch: Anteil ausgewaschener Mengen am Gesamtgehalt und ausgewaschene Mengen je ha (Versuchsdauer 12 Wochen).

| Substrat | Anteil der ausgewaschenen Menge am Gesamtgehalt | | | Ausgewaschene Menge / ha | | | Aufgenommen: Ausgewaschen ¹ | |
|--|---|------------------|------------------|--------------------------|------------------|------------------|--|------------------|
| | P | ^{235}U | ^{238}U | P | ^{235}U | ^{238}U | ^{235}U | ^{238}U |
| | % | % | % | g/ha | g/ha | g/ha | | |
| Sand | 0,378 | ### | 0,366 | 997 | ### | 2,93 | ### | ### |
| Feld | 0,161 | ### | 0,018 | 1001 | ### | 0,249 | ### | 1:0,18 |
| Barrel | 0,133 | 0,025 | 0,026 | 1850 | 1,58 | 112 | 1:36 | 1:3,65 |
| Anmerkung: ¹ gewichtetes Mittel der Behandlungen und Kontrollen von Karotten und Senf (Tab. 4.3.1.b), ### nicht bestimmbar. | | | | | | | | |

Bezogen auf die insgesamt im System vorhandenen Stoffmengen liegt der Anteil des ausgewaschenen U in der Größenordnung des ausgewaschenen P (Tab. 4.3.1.c) und sinkt mit der Zunahme des Gesamtgehaltes (Tab. 4.3.1.c).

5 Diskussion

5.1 U- und Schwermetallmittelgehalte in phosphathaltigen Düngemitteln, Lebensmittel- und Futtermittelzusätzen

Mit Gehalten von 45 Elementen in 712 phosphathaltigen Düngemitteln, Lebensmittel- und Futtermittelzusatzproben ist die am Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des JKI in Braunschweig gepflegte Datenbank die wahrscheinlich weltweit umfangreichste ihrer Art. Im Grundsatz ähnliche, hinsichtlich Anzahl und Probenumfang jedoch wesentlich kleinere, Datensammlungen, hatten, sofern auf Düngemittel bezogen, als primäre Zweckbestimmung Differenzierungen zwischen unterschiedlichen Herkünften der Ausgangsmaterialien (Killiches 2013, Van Kauwenbergh 1997) oder die Untersuchung regionaler Unterschiede im Qualitätsniveau der, in der Landwirtschaft zur Düngung verwendeten, Produktionsmittel zum Ziel (DGIP 2017). Die Untersuchungen zur regionalen Nachverfolgung endeten allesamt bei einer genetisch determinierten räumlichen Auflösung: die Differenzierung von Phosphaten magmatischen oder sedimentären Ursprungs (Van Kauwenbergh 1997, Sattouf 2007). Selbst eine Erweiterung der Untersuchungsmethodik auf Isotope brachte keine höhere Auflösung, was der Tatsache geschuldet ist, dass sich in geologisch derart altem Material die langlebigen Radioisotope allesamt im säkularen Equilibrium befinden (Sattouf 2007). Auch die Untersuchung von ^{18}O -Verhältnissen erbrachte lediglich eine höhere Auflösung der genetischen Zeitachse, nicht jedoch der räumlichen Auflösung (Sun et al. 2019).

Die vorliegende Arbeit hatte sich daher zum Ziel gesetzt, Phosphate unterschiedlicher Düngemittelkategorien und Zweckbestimmung hinsichtlich ihres Elementmusters zu charakterisieren (Kap. 4.1). Eine Gesamtbetrachtung von in Phosphaten quantifizierten Elementen (Abb. 4.1.1) ist in der Literatur bislang nicht vorhanden, allenfalls wurden diskrete Elementgruppen wie Aktinide und Lanthanide untersucht (Emsbo et al. 2015, Khater et al. 2016).

Abweichend von allen anderen in der Literatur zu findenden Quellen werden in dieser Arbeit geometrische statt der ansonsten üblichen arithmetischen Mittel verwendet, um Extremwerte, deren Auftreten für Datensammlungen mit sehr heterogener Herkunft der einzelnen Datensätze charakteristisch ist, weitgehend zu kompensieren.

Tab. 4.1.1 dokumentiert, dass sedimentäre Rohphosphate bei fast allen Elementen zwischen 2- bis über 5-fach höhere Konzentrationen aufweisen als solche aus magmatischen Lagerstätten.

Als Phosphatquelle dienen zunehmend aber auch phosphathaltige Materialien, die über Wirtschaftsdünger rezykliert werden. Durch die Passage vom Boden über Pflanze und Futter verdünnt, weisen Wirtschaftsdünger stets geringere Elementkonzentrationen auf, insbesondere bei den Elementen U, Cd, As und B, deren Konzentrationen in Mineraldüngern im Mittel 10-fach höher liegen (Tab. 4.1.2). Nur S, Se, Cu und Zn kommen in Wirtschaftsdüngern in höheren Konzentrationen als in Mineraldüngern vor, was vermutlich leistungsfördernden Futterzusätzen geschuldet ist.

Von besonderem Interesse in der aktuellen Diskussion ist die Beziehung zwischen Cd und U, da bislang die Vorstellung besteht, dass mit einer gesetzlichen Regelung zur Senkung des Cd-Gehaltes in Düngemitteln gleichzeitig auch das, für die Fachpolitik neue und unwillkommene, U-Problem gelöst werden könne (Ulrich 2019).

In Kap. 4.1.1.3. wurde dargelegt, dass eine gesetzliche Begrenzung des Cd-Gehaltes innerhalb der Europäischen Union (EU), wie sie seit Beitritt der skandinavischen Länder zur EU im Jahre 1995 in der Diskussion ist, bislang keinen Konsens gefunden hat: Hintergrund hierfür sind die befürchteten geopolitischen Implikationen durch erhebliche Marktverzerrungen zu Gunsten russischer Produzenten, die vorwiegend aus Cd-armen magmatischen Rohphosphaten (Tab. 4.1.1) produzieren, aber bislang nur geringen Anteil am internationalen Phosphatdüngemarkt haben (Apuzzo 2018). Benachteiligt fühlen sich besonders die nordafrikanischen Herkunftsländer, die Cd-reichere sedimentäre Rohphosphate schürfen und den größten Anteil am europäischen Phosphatmarkt haben (Tab. 4.1.1).

Im Entwurf befindet sich in Deutschland eine Regelung, die einen Grenzwert für die Handelsfähigkeit und einen Grenzwert für eine Deklarationspflicht des Cd-Gehaltes vorsieht. Schnug und Haneklaus (2008c) schlugen auf Grund ihrer Studien vor, analog Grenzwerte für U in Düngemitteln in gleicher Höhe wie für Cd anzusetzen, was zur Übersichtlichkeit einer eventuellen gesetzlichen Regelung beitragen würde, ein Vorschlag, der in den Empfehlungen der KBU (2012) gewürdigt, von der Landwirtschaftsadministration des Bundes aber bislang ignoriert wurde (Kap. 4.1.1.3). Stattdessen vertritt man dort die Meinung, dass mit einer gesetzlichen Regulierung des Cd-Gehaltes in Phosphatdüngern gleichzeitig auch das U-Problem zu lösen sei. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass dem nicht so ist: das konstante Glied der Regression des Cd-Gehaltes in P-Düngern auf deren U-Gehalt ist positiv,

was nichts anderes bedeutet, als dass selbst in einem hypothetisch Cd-freien Dünger immer noch U vorhanden wäre, bzw. wenn, wie von Schnug und Haneklaus (2008c) und der Kommission Bodenschutz beim Umwelt-Bundesamt (KBU 2012) vorgeschlagen, die Grenzwerte von Cd und U in numerisch gleicher Höhe festgelegt werden sollten, bei Erreichen des Grenzwertes für Cd immer noch erheblich mehr U im Düngemittel zu erwarten wäre. Der Ansatz, indirekt über eine Regulierung der Cd-Gehalte auch den U-Eintrag über die P- Düngung zu reduzieren, kann somit nicht wirksam sein.

Mittlerweile scheint die Düngemittelindustrie auf den politischen Druck zur Senkung der Cd-Gehalte in P-Düngern reagiert zu haben. Abb. 4.1.2 zeigt, dass Cd in P-Düngern, bewertet nach den derzeitigen Grenzwerten, kein gravierendes Problem mehr darstellt: bei lediglich 2,4% der in dieser Arbeit untersuchten Chargen hätte der Cd-Gehalt deklariert werden müssen. Alle Proben wären demnach handelsfähig gewesen. Dieses dürfte auf Herstellerseite primär durch die Auswahl Cd-ärmerer Rohstoffe bewerkstelligt worden sein, denn Cd während der Produktion zu entfernen ist unrentabel, da Cd als Rohstoff nicht in ausreichendem Maße nachgefragt wird, um den Prozess zu refinanzieren (Rohstoffmärkte 2019). Daher wird neben der Gewinnung von U (und Th) für nuklearen Brennstoff deren Gehalt an Seltenen Erden als weiterer Faktor für eine Finanzierung der Herstellung schwermetallarmer Phosphate gesehen (Lottermoser 2018, Pereira und Bilal 2012). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch, dass zwischen der Ursache des Vorkommens von leichten Seltenen Erden und Th einerseits und U und Cd andererseits grundsätzliche Unterschiede bestehen müssen. Bei der Gewinnung der leichteren Seltene Erden-Elemente dürfte demnach weniger U als vielmehr Th anfallen. Im Ergebnis sind, im Gegensatz zu U, aus Rohphosphaten magmatischen Ursprungs höhere Ausbeuten an Seltenen Erden zu erwarten als aus sedimentären Lagerstätten.

Vergleicht man die Grenzwertüberschreitungen gesetzlich geregelter Elemente bei Düngemitteln, Futter- und Lebensmittelphosphaten, so ist festzustellen, dass es aufgrund der strengeren Grenzwerte nur bei Phosphaten für die Produktion von Lebensmitteln zu unzulässig hohen Gehalten kommt. Überraschend ist, dass Grenzwertüberschreitungen bei As in allen drei Verwendungsgruppen zu finden waren (Tab. 4.1.4).

5.2 Bedeutung von Transferstudien mit ^{238}U und ^{235}U im Vegetationsversuch

Das Problem der Bestimmung des Beitrages von bodenbürtigem und gedüngtem U an der U-Aufnahme von Kulturpflanzen wurde bereits in der Einleitung dieser Arbeit dargelegt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ^{235}U als Tracer eingesetzt, um zwischen beiden Quellen unterscheiden zu können. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass versuchstechnisch bedingte Unterschiede bei der U-Aufnahme, wie sie beim Einsatz von natürlichen *versus* aufgestockten („spiked soils“) Böden auftreten, ausgeschlossen werden können, da die hier eingesetzten Mengen an ^{235}U minimal waren. Im Gegensatz hierzu waren in Versuchen von Lakshmanan und Venkateswarlu (1988) die Konzentrationsfaktoren für Gemüse in aufgestockten Böden (2,1 mg/kg U) ungefähr 10 Mal so hoch wie auf natürlichen Substraten (21,3 mg/kg U). Wurde U nicht dem Boden zugeführt, sondern über das Beregnungswasser, stieg der Konzentrationsfaktor um mehr als das Dreißigfache an. Generell ist bei gedüngten und aufgestockten Böden zu berücksichtigen, dass sich in Abhängigkeit von der zugeführten Menge an U und dem Altern des Versuches die Speziation im Boden ändern kann und U der Auswaschung unterliegt (Bigalke et al. 2018). Kawabata et al. (2006) zogen aus ihren Studien den Schluss, dass U in P-Düngemitteln zu ungefähr 90% wasserlöslich ist und deshalb mit der Bewässerung von Reis und Baumwolle ins Grundwasser gelangte und dessen Gehalt erhöhte. Jacques et al. (2008) kamen anhand von Modellrechnungen unter den Anbaubedingungen Belgiens zu dem Ergebnis, dass bei einer jährlichen Zufuhr von 9 g/ha U über die P-Düngung U nach 50 Jahren in tiefere Bodenschichten verlagert wird. Die Gleichgewichtskonzentration im Bodenwasser für dieses Gleichgewicht beträgt 22 µg/L U. Folgerichtig kann davon ausgegangen werden, dass U-Konzentrationen in diesem Bereich auf die Düngung zurückgeführt werden können (Schnug and Haneklaus 2015). Mittlerweile ist lokal der U-Gehalt in Wasser aus Flachbrunnen bereits erhöht (Tab. 5.2.1, Schnug and Haneklaus 2015).

Denkbar ist in diesem Zusammenhang, dass immobiles U(IV) im Boden durch Nitrat zu U(VI) oxidiert und mit dem Perkulationswasser im Boden ausgewaschen wird (Wu et al. 2010).

Um den Verbleib von U im System Boden/Pflanze unter kontrollierten Bedingungen nachzuvollziehen, könnte der Einsatz von ^{235}U im Ultraspurenbereich ein geeignetes Verfahren sein, Unterschiede zu verifizieren und einen weiterführenden Beitrag zur Erklärung

der enormen Schwankungsbreite von Transferfaktoren zu liefern und Risiken der U-Auswaschung besser abschätzen zu können.

Tab. 5.2.1: U- und Nitratgehalt in Wasser aus süddeutschen Flach- und Tiefbrunnen in 2009 (Schnug and Haneklaus 2015).

| Ort | Brunnentyp | U (µg/L) | NO ₃ (mg/L) |
|-----------|------------|----------|------------------------|
| Straubing | flach | 2.8 | 40.0 |
| | tief | < 0.2 | 2.8 |
| Rehlingen | flach | 10 | 22.0 |
| | tief | 1.6 | 8.2 |

Im Gefäßversuch kamen drei verschiedene Bodensubstrate und vier Kulturen zum Einsatz; es wurden die niedrigsten Mengen an ²³⁸U und ²³⁵U auf den Boden appliziert, die vor Versuchsbeginn rechnerisch einen analytischen Nachweis beider Isotope in Pflanzen und Böden gewährleisten sollten, um im Versuch deutlich unterhalb der Freigrenze für beide Radionuklide zu bleiben. Erwartungsgemäß lag der ²³⁵U-Gehalt in den Kontrollen der Sand- und Feldeböden unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 4.2.2). Im Vergleich hierzu konnte ²³⁵U in den “Barrel“-Substraten ohne externe Zufuhr nachgewiesen werden, da dem Boden ursprünglich Natururan zugeführt wurde. In allen Substraten führte die Zufuhr von ²³⁸U und ²³⁵U zu einem Anstieg in den Bodengehalten. Bei Radieschen führte die Zufuhr von ²³⁵U zu einer Aufnahme in die Blätter und Speicherwurzeln (Tab. 4.2.2 und Tab. 4.2.4) auf allen Substraten. Bei Karotte konnte ein entsprechender Nachweis nur auf dem Feldeboden beobachtet werden, während die ²³⁵U-Gehalte von Senf und Sonnenblume unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Die beiden letzteren Kulturen wurden ausgewählt, da diesen Hyperakkumulationsfähigkeiten zugesprochen werden (Haneklaus und Schnug 2008). Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, dass bodenappliziertes ²³⁵U von den Pflanzen aufgenommen wird und die im Versuch angewandte Isotopentechnik prinzipiell geeignet ist, um dessen Verbleib in der Umwelt zu verfolgen.

Transferfaktoren und Bioakkumulationskoeffizienten beschreiben überwiegend den Übergang eines Radionuklids beziehungsweise Isotops vom Boden in die Nahrungskette. Im Vergleich hierzu dienen die in dieser Arbeit berechneten Aufnahmekoeffizienten für ²³⁸U und ²³⁵U dem Zweck, die Aufnahme eines Schadelementes vom Düngemittel in die Nahrungskette zu bestimmen (Tab. 4.2.7). Bei Wurzelfrüchten wurden 0,5-0,6 % des zugeführten U von den

Pflanzen aufgenommen, während es bei Samenfrüchten nur 0,1-0,2 % waren. Dies bedeutet wiederum, dass beim Anbau von Samenfrüchten deutlich mehr U im Boden verbleibt und potentiell dem Risiko von Auswaschung und Erosion unterliegt.

Transferfaktoren, Konzentrationsfaktoren und Bioakkumulationskoeffizienten

Mit Hilfe von sogenannten Transferfaktoren für Radionuklide oder Konzentrationsfaktoren beziehungsweise Bioakkumulationskoeffizienten (bei stabilen Elementen) soll zum Beispiel die Anreicherung von Elementen in der Pflanze im Vergleich zum Boden ausgedrückt werden (Haneklaus 1989; Haneklaus und Schnug 2008). Andere Transferfaktoren beschreiben den Übergang von Radionukliden vom Futter in die Milch oder vom Futter ins Fleisch. Letztere werden dafür genutzt, um das relative Risiko des Menschen abzuschätzen (Robertson et al. 2003). Da die Transferfaktoren ursprünglich für die Radionuklide ^{90}Sr und ^{137}Cs nach einem radioaktiven Fallout entwickelt und ermittelt wurden, sehen Robertson et al. (2003) die Übertragbarkeit auf andere Radionuklide kritisch.

Die ^{90}Sr - und ^{131}I -Aufnahme wird homeostatisch über den Ca- und K-Haushalt kontrolliert, um optimale Plasma- oder Gewebekonzentrationen zu gewährleisten, wodurch sich eine hohe Variabilität der Transferfaktoren ergibt (Robertson et al. 2003). Die homeostatische Kontrolle erfolgt zumeist über die Absorption im Gastrointestinaltrakt, die Ausscheidung über den Urin, die Einlagerung in Gewebe, die Ausscheidung über die Milch und Faeces (Robertson et al. 2003). Die Autoren spekulieren, ob andere essentielle Nährelemente die Kontrolle bei anderen Radionukliden übernehmen. Im Hinblick auf Humanstudien und Tierexperimente zur Toxikologie von U zeigte sich ein Zusammenhang zur Ca- und P-Aufnahme, sodass zu prüfen wäre, in welchem Zusammenhang die U-Aufnahme und Einlagerung im tierischen und menschlichen Körper mit der Variation der täglichen Ca- und U-Aufnahme steht, um gegebenenfalls die Menge an U, die im Körper eingelagert wird, zu verringern. Arruda-Neto et al. (2001) hingegen stellten im Versuch mit Ratten fest, dass bei einer Variation der täglichen U-Kontamination des Futters von 2 bis 100 mg/kg, welche einer U-Aufnahme von 0,1-5,2 mg/Tier entspricht, der U-Gehalt in sämtlichen Organen nach 60 Tagen bei ungefähr 20 mg/kg U lag und im konkaven Funktionsverlauf mit steigenden Mengen an aufgenommenem U anstieg. Dies interpretierten die Autoren dahingehend, dass anscheinend wenige metabolische Prozesse die U-Aufnahme in verschiedene Organe steuern, da der Verlauf der Transferfaktoren in Abhängigkeit der steigenden U-Aufnahme ähnlich verlief. Da den Ratten im Versuch mit Ca angereichertes Futter verabreicht wurde, wäre es jedoch auch

denkbar, dass ein erhöhter Ca-Spiegel regulierend auf die U-Aufnahme in die Organe einwirkte. Des Weiteren legten mikroskopische Untersuchungen nahe, dass der Aufnahmemechanismus von U in verschiedenen Geweben mit strukturell unterschiedlichen Zellen ähnlich verläuft.

Für U gibt es nur wenige Tierstudien. Diese deuten Transferfaktoren von 0,3 und 1,2 für den Übergang von U vom Futter ins Fleisch beziehungsweise ins Ei an (Izak-Biran 1989).

Definitionsgemäß ist der Transferfaktor der Quotient aus dem Radionuklidgehalt in der Pflanze und dem des Bodens. Ein Wert von >1 bedeutet dementsprechend eine Anreicherung in der Pflanze. In Pflanzen und Böden wird die Gesamtaktivität bestimmt und üblicherweise beziehen sich diese bei Pflanzen auf die Frischmasse. Da jedoch kein einheitliches Bezugssystem vorliegt, ist ein Vergleich von Transferfaktoren erschwert. Dies bedeutet, dass unterschiedliche Transferfaktoren auf unterschiedlich starke Trockenmassen zurückzuführen sein können. Im Gegensatz hierzu liegen bei Konzentrationsfaktoren üblicherweise Trockensubstanzgehalte in den Pflanzen und verfügbare Elementgehalte in den Böden zugrunde, während es bei den Bioakkumulationskoeffizienten die Gesamtgehalte im Boden sind. In der vorliegenden Arbeit wurden die Bioakkumulationskoeffizienten für ^{238}U und ^{235}U bestimmt, da diese am besten mit existierenden Transferfaktoren vergleichbar sind. Generell ist zu berücksichtigen, dass Ergebnisse aus Gefäßversuchen versuchstechnisch bedingt höhere Transferfaktoren liefern als solche aus Feldbedingungen.

Charakteristisch für Transferfaktoren und Bioakkumulationskoeffizienten ist, dass diese um den Faktor 10^3 bis 10^4 schwanken können (Sheppard und Evenden 1988; Haneklaus 1989). Wirth (1980) führt dies auf Schwankungen in den Bodengehalten zurück. Auch im vorliegenden Gefäßversuch wurde trotz intensiver Vermischung der eingesetzten Bodensubstrate und analytischer Kontrollen des Mischergebnisses vor Befüllen der *Mitscherlich*-Gefäße eine hohe Variationsbreite der U-Gehalte innerhalb einer Behandlung festgestellt (s. Kap 3 und 4.2.3).

In Tab. 5.2.2 sind Kennwerte für die U-Aufnahme verschiedener Pflanzenspezies sowie Bioakkumulationskoeffizienten und der Toleranz-Index zusammengefasst. Beide Parameter, der Toleranz-Index und der Bioakkumulationskoeffizient wurden definiert, um die Aufnahme von U und dessen Phytotoxizität für verschiedene Pflanzenarten abzuschätzen (Dushenkov et al. 1997, Baker et al. 1994). Berechnet wird der Toleranz-Index aus dem Verhältnis der Biomasseproduktion der behandelten Variante und dem Biomasseertrag der Kontrolle (Tab. 5.2.2).

Tab. 5.2.2: Einfluss von U-Applikationen auf den U-Gehalt (mg/kg T.M.) und biologische Indices in Abhängigkeit von Pflanzenart und –teil, nach Haneklaus und Schnug (2008).

| Pflanze | U-Gehalt (mg/kg) | | Toleranz- Index ¹ (%) | Bioakkumulations- Koeffizient ² | | Behandlung oder max. U Rate (mg/kg) | Quelle |
|-------------|--------------------------|---------|--|---|---------|---|------------------|
| | Spross oder Blätter | Wurzeln | | Spross | Wurzeln | | |
| Gerste | 0,034 | 15,5 | 84 | 0,00031 | 0,1 | 111 | (1) |
| Faba Bohne | 5,4 | - | 78 | 0,0082 | - | 660 | (2) |
| Gras | 125 | 5064 | - | 0,0237 | 0,96 | 25.000 ^a | (3) |
| Mais | 3,98 | - | 85 | 0,006 | - | 660 | (2) |
| Senf | 21,8 | 63,6 | 98 | 0,29 | 5,4 | 100 | (4) |
| Senf | 357 | 500 | - | 1,16 | 1,66 | 300 | (5) |
| Senf | 1428 | 1114 | - | 4,35 | 3,39 | 300 | (5) ^b |
| Kartoffel | 38,9 | - | - | 0,106 | - | 368 ^c | (6) |
| Radieschen | 214 | 37,8 | - | 0,582 | 0,104 | 368 ^c | (6) |
| Rote Beete | 15/209 ^d | - | - | 0,05/0,67 | - | 310 | (7) |
| Sonnenblume | 24,6 | 800 | 97 | 0,38 | 8,1 | 100 | (4) |
| Sonnenblume | 4,3 | - | 79 | 0,007 | - | 660 | (2) |
| Switchgras | 13,2 | 72,7 | 100 | 0,06 | 1,9 | 100 | (4) |
| Weizen | 3,2 | 36,4 | 100 | 0,07 | 1,1 | 100 | (4) |
| Weizen | 893/498/293 ^e | - | - | 16,9 | - | 53 | (8) |

Anmerkung: ¹Toleranz-Index (%) = (Biomasse_{U-Behandlung} / Biomasse_{Kontrolle}) * 100

²Bioakkumulations-Koeffizient = $U_{\text{Pflanze}} / U_{\text{Boden(gesamt)}}$

Quellen: (1) Chen *et al.* (2005): Einfluss von Mycorrhiza bei höchster P-Stufe in Gerste (Wildtyp); (2) Rivas (2005); (3) Meyer *et al.* (2004): ^a U als DU; (4) Shahandeh und Hossner (2002); (5) Chang *et al.* (2005): ^b Werte nach Behandlung mit Zitronensäure; (6) Lakshmanan und Venkateswarlu (1988): ^c Berechnung mit Wasser, das 368 µg/L U enthielt; (7) Ebbs *et al.* (1998): *100, ^d ohne/mit Zitronensäure-Behandlung; (8) Butnik und Ischenko (1989): ^e U in Stroh/Spreu/Korn im Feldversuch.

Sonnenblume und Senf erzielten von insgesamt 22 Spezies die höchsten Bioakkumulationskoeffizienten mit 0,38 und 0,29 im Spross (Shahandeh und Hossner 2002). Im Gewächshausversuch lagen die entsprechenden Werte bei 0,07 und 0,12 auf dem mit ²³⁸U behandelten Feldboden. In den zugehörigen Kontrollen lagen die Bioakkumulationskoeffizienten bei 0,06 und 0,07. Die Ergebnisse in Tab. 5.2.2 zeigten, dass Radieschen den höchsten Bioakkumulationskoeffizienten im Spross mit 0,582 hatten. Im

eigenen Versuch waren es ebenfalls die Radieschen, die für ^{238}U und ^{235}U auf den verschiedenen Substraten die höchsten Bioakkumulationskoeffizienten zeigten. Vor dem Hintergrund möglicher U-Kontaminationen durch anhaftendes Bodenmaterial bei Kulturen wie Radieschen, Karotte, Kartoffeln und Rote Beete, scheint es so, dass Radieschen U in höheren Mengen aufnehmen als andere Wurzel- und Körnerfrüchte (Tab. 4.2.3, Tab. 4.2.4 und Tab. 4.2.7 in Kap. 4.2).

Im Fall der Speicherwurzeln von Radieschen und Karotten zeigte der Gewächshausversuch, dass die Bioakkumulationskoeffizienten für ^{235}U stets höher lagen als für ^{238}U , je nach Ausgangssubstrat um den Faktor 2,9 bis 6,5 (Tab. 4.2.5, Kap. 4.2). Statistisch signifikant waren diese Unterschiede hingegen nicht. Dies dürfte ursächlich mit den geringen Applikationsmengen, die oberflächlich auf die Bodensubstrate aufgetragen wurden und der fehlenden Homogenisierung des Kultursubstrates vor der Bodenprobenahme nach Beerntung in Zusammenhang stehen, da beide Faktoren erheblich zur Streuung beigetragen haben dürften. Aus versuchs- und sicherheitstechnischen Gründen wurde das geschilderte Prozedere gewählt, da so gezielt U in die oberste Bodenschicht gelangte und einen höheren Ausnutzungsgrad sicherstellen sollte (Tab. 4.2.7) beziehungsweise Staubbelastungen bei der Durchmischung vermieden wurden. Eine Wiederholung des Versuches mit höheren Aufwandmengen an ^{238}U und ^{235}U dürfte daher zu klarer abgrenzbaren Ergebnissen führen. Allerdings würde dies bei Überschreitung der Freigrenzen umfangreiche Sicherheitsvorkehrungen voraussetzen.

Hormetische Wirkung von ^{238}U und ^{235}U

Ein möglicher Nebeneffekt der geringen Applikationsmengen an ^{238}U und ^{235}U könnte in der Auslösung hormetischer Wachstumseffekte liegen. Im Bereich der Homöopathie werden Uran-Globuli, Uranium metallicum, welches chemisch Uranoxid ist, zur Behandlung von Leukämie und Folgen von Chemotherapie und Bestrahlung eingesetzt (Welte 2017). Für Pflanzen wurden die möglichen Konzentrationsbereiche in Pflanzen, die einen hormetischen Wachstumseffekt auslösen könnten, anhand von Studien zu Seltenen Erden abgeleitet. Diese zählen zu den Lanthaniden und, zusammen mit U, zu den schwersten natürlich vorkommenden Elementen, die von Pflanzen aufgenommen werden.

Obwohl hormetische Effekte in den Versuchen der Arbeit statistisch nicht bestätigt werden konnten (Tab. 4.2.1), soll die Frage hormetischer Wirkungen der Vollständigkeit halber an dieser Stelle diskutiert werden.

Hormesis beschreibt den wachstumsstimulierenden Effekt niedriger Dosen von Toxinen einschließlich Strahlung und Schwermetallen (Stebbing 1982). Es dürfte wissenschaftlich schwierig, wenn nicht unmöglich, sein, Hormesis im Versuch nachzuweisen, da es unmöglich ist, bei den Wiederholungen alle biotischen und abiotischen Wachstumsbedingungen *ceteris paribus* zu gewährleisten. Haneklaus et al. (2015) haben dennoch versucht, die hormetisch wirksamen Konzentrationen von Seltenen Erden in Pflanzen mittels idealer Wachstumskurven, den sogenannten oberen Grenzlinien, abzuleiten (Abb. 5.2.1), da diese die reinen Wirkungsbeziehungen zwischen einem Nährelement oder Schwermetallen, wie den Seltenen Erden und dem Pflanzenertrag reflektieren. Die oberen Grenzlinien zeigen Ertragszuwächse und -minderungen, die mit steigenden Konzentrationen des Nährelementes einhergehen; alle anderen Wachstumsfaktoren sind bei dieser Betrachtung nicht ertragsbegrenzend.

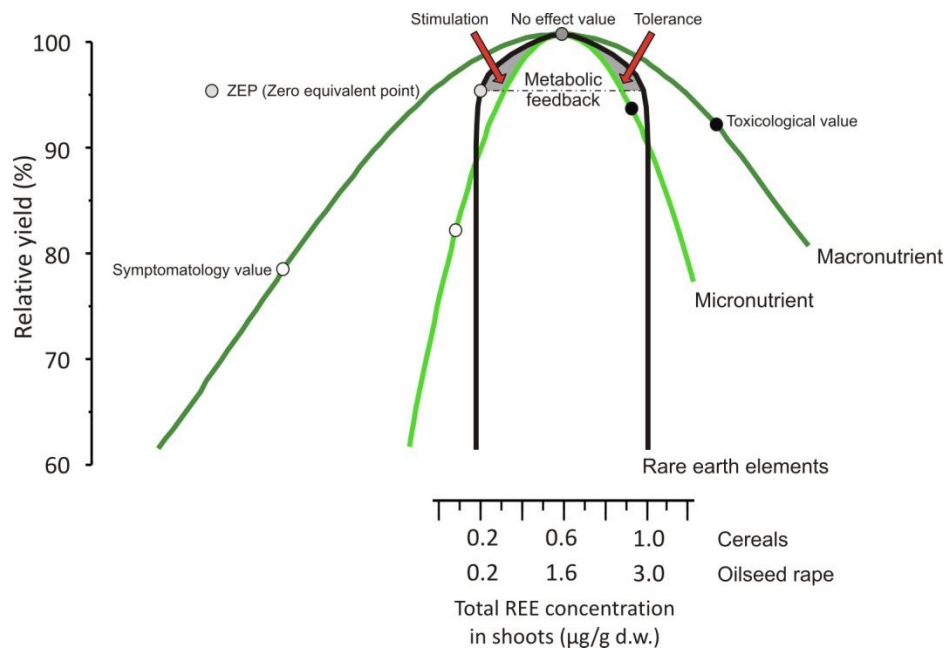


Abb. 5.2.1: Genereller Verlauf der oberen Grenzlinien für Haupt- und Spurenelemente sowie prognostizierter Verlauf für Seltene Erden nach Haneklaus et al. (2015) (Grundlage für die Berechnungen waren die Daten von El-Ramady (2008), Haneklaus et al. (1998), Haneklaus et al. (2006a und b), Luckey (1990 und 1991), Schnug und Haneklaus (2008b) und Hu et al. (2004 und 2006)).

Für essentielle Nährelemente folgt das Wachstum der Pflanzen in Abhängigkeit von der Konzentration an Nährelementen in der vegetativen Biomasse: im Bereich des akuten Mangels sind Symptome visuell sichtbar, während im Bereich des latenten Mangels keine Symptome auftreten, wohl aber der Ertrag mit steigender Versorgung ansteigt. Diesem

Bereich folgt der optimalen Nährstoffversorgung. Bei Aufnahme zu hoher Mengen kommt es wiederum zu einer Abnahme des Ertrages und schließlich zur Ausprägung von Toxizitätssymptomen (Abb. 5.2.1). In Abb. 5.2.1 ist der Verlauf der Wachstumskurven für Haupt- und Spurenelemente schematisch dargestellt. Der vermeintlich optimale Versorgungsbereich für Seltene Erden, in dem mit hormetischen Effekten gerechnet werden kann, wurde nach Auswertung verfügbarer Daten abgeleitet (Haneklaus und Schnug 2008, Haneklaus et al. 2015). Gestützt wurden diese Angaben durch die Berechnungen von Busby und Schnug (2008), denen die Beziehung zwischen Ordnungszahl (Z) und dem Ertragsgrenzwert für essentielle Haupt- und Spurenelemente zugrunde liegt. Letzterer entspricht dem Elementgehalt, der notwendig ist, um maximale Erträge zu erzielen. Für leichte Seltene Erden ergibt dies einen Wert von 0,220 µg/g und für schwere Seltene Erden von 0,186 µg/g. Diese Gehalte entsprechen den Mindestgehalten für das Initiieren hormetischer Effekte nach Lukey (1990) - dem sogenannten Zero Equivalent Point (ZEP) - in monokotylen und dikotylen Pflanzen, die empirisch ermittelt wurden (Abb. 5.2.1). Für U ist derzeit die Datengrundlage nicht ausreichend, um einen derartigen Schwellenwert zu ermitteln. Ebenso wenig lässt sich die von Busby und Schnug (2008) berechnete Formel anwenden, da diese negative Werte liefert.

5.3 Gesundheitliche Aspekte der P-Versorgung des Menschen und Variationsbreite der Aufnahme über feste und flüssige Nahrung

Eine unausgewogene Phosphatnahrung des Menschen führt zu einer Abnahme der Phosphatkonzentration im Blut und bei akutem Mangel zur Hypophosphatämie (Anonym 2012a). Nimmt die Konzentration des Phosphors im Blut ab, entsteht ein Phosphormangel. Die Ursachen, die zu einem Phosphormangel führen können, sind dabei vielfältig. Eine Spezialform des Phosphormangels ist die angeborene familiäre Hypophosphatämie. Betroffene eines Phosphormangels leiden an verschiedenen Beschwerden. Im Vergleich hierzu verursacht eine exzessive hohe Phosphataufnahme eine Störung des Calcium-Stoffwechsels, die letztendlich zu Knochenabbau und Osteoporose führen kann (Cooke 2017). Auch wird eine zu hohe Phosphataufnahme in Zusammenhang mit dem Aufmerksamkeitsdefizit-Hyperaktivitäts-Syndrom gesehen (ADHS) (Ritz et al. 2012). Des Weiteren scheint die Niere ein Zielorgan für die schädigende Wirkung hoher Phosphataufnahmen zu sein (Weiner et al. 2001). Im Zuge regulatorischer Mechanismen

kommt es dann zur Demineralisierung der Knochen und Ausscheidung von Ca. Das Resultat ist eine Nephrokalzinose (Weiner et al. 2001).

Nur bei extremer Mangelernährung, z.B. bei Anorexia nervosa oder bei schwerem Alkoholismus wird eine klinisch relevante Hypophosphatämie beobachtet, die in akuten Extremfällen, z.B. im Rahmen einer Sepsis, zu einer Rhabdomyolyse durch intrazellulären ATP-Mangel führen kann (Ritz et al. 2012). Auch können renale Phosphatverluste, z.B. bei Diabetikern mit osmotischer Diurese, zu einer Hypophosphatämie führen. In sehr seltenen Fällen bestehen genetische oder tumorassoziierte Störungen des Klotho/FGF23-Systems mit der Folge einer schweren Hypophosphatämie, die bei Kindern zu einer hypophosphatämischen Rachitis und bei Erwachsenen zu einer Osteomalazie führt (Ritz et al. 2012).

Dass die Phosphatquelle bei der Ernährung eine bedeutende Rolle spielt, wurde in den USA am Beispiel von Probanden untersucht, die eine etwa gleich hohe P-Gesamtzufuhr zu sich nahmen: In sozial schwächeren Schichten, deren Bevölkerung einen höheren Konsum an phosphatzusatzreichem Fast food-Produkten und billigen industriell verarbeiteten Nahrungsmitteln aufweist, liegt doppelt so häufig ein erhöhter Serumphosphatspiegel vor wie bei Angehörigen von Schichten mit höherem Einkommen. In der CRIC (Chronic Renal Insufficiency Cohort)-Studie wurden Patienten mit milder bis mäßig eingeschränkter Nierenfunktion untersucht: Bei täglich etwa gleich hoher Phosphatgesamtzufuhr war das Risiko einer Hyperphosphatämie im Vergleich für die unterste Einkommensschicht um das 2,5- bis 2,7-fache erhöht (Gutierrez et al. 2011). Unter diesen Voraussetzungen rücken die in der Lebensmittelindustrie verwandten Phosphatzusätze in den Fokus des Interesses: Im Gegensatz zu den, in zahlreichen Lebensmitteln natürlich in organisch gebundener Form vorkommenden, Phosphatestern (z.B. in Kartoffeln, Fleisch, Brot), die nur zu circa 40-60 % resorbiert werden (Uribarri 2007), werden die in phosphathaltigen Lebensmittelzusätzen verwendeten Substanzen intestinal sehr effektiv resorbiert. Aufgrund sich ändernder Ernährungsgewohnheiten (steigender Konsum von Fast food und Fertigprodukten, bei deren Herstellung Polyphosphate regelmäßig Verwendung finden) hat sich die geschätzte Zufuhr an phosphathaltigen Lebensmittelzusatzstoffen seit den 90er Jahren auf 1000 mg/d verdoppelt. Der Phosphatgehalt in prozessierten Fleisch- und Geflügelprodukten hat sich im Vergleich zum natürlichen Produkt nahezu verdoppelt (Sherman und Mehta 2009).

Bei Vorliegen einer Niereninsuffizienz mit einer GFR (glomeruläre Filtrationsrate) < 60 mL kommt es zu einer Phosphatretention mit der Folge einer Hyperphosphatämie. Diese konnte in

den letzten Jahrzehnten als einer der aussagekräftigsten Prädiktoren der Mortalität bei fortgeschrittener Niereninsuffizienz identifiziert werden (Ritz et al. 2012). Neben entsprechenden Ernährungsempfehlungen, die eine übermäßige Phosphatzufuhr vermeiden helfen sollen, werden bei betroffenen Patienten phosphatbindende Medikamente eingesetzt. Neuere Untersuchungen legen den Verdacht nahe, dass auch in der Normalbevölkerung hochnormale Serumphosphatspiegel mit einer höheren Erkrankungsrate infolge kardiovaskulärer Ereignisse assoziiert sind (Foley et al. 2009; Dhingra et al. 2007). Neueren Erkenntnissen zufolge wird die Serumphosphat-Konzentration über die Faktoren Fibroblast Growth Factor 23 (FGF23) und Klotho kontrolliert, Phosphat kann direkt oder über diese hormonalen Faktoren Gefäße schädigen, in Tierversuchen ließen sich beschleunigte Alterungsvorgänge dokumentieren (Ohnishi und Razzaque 2010; Dhingra et al. 2010).

5.4 Gesundheitliche Aspekte der U-Aufnahme über Nahrung und Wasser

U ist ein schweres, silbrig weißes radioaktives Element mit der Atomzahl 92. U und sämtliche Zerfallsprodukte sind, mit Ausnahme von Radon, Schwermetalle. U hat eine vergleichsweise geringe Radioaktivität, die in der extrem langen Halbwertszeit von 4,5 Millionen Jahren zum Ausdruck kommt (Tab 3.5.1, Weir 2004). U ist reaktiv, reagiert mit Luft und bildet Oxide. Es reagiert mit vielen Elementen, außer seltenen Gasen. U kommt in der Natur in vier Valenzen vor, die auch seine potentielle Toxizität bedingen.

U ist Bestandteil verschiedenster Minerale und findet sich insbesondere in Granit. U ist omnipräsent in der Umwelt und findet sich in Böden, Meeren, Gesteinen, Wasser, Pflanzen, Tieren und Menschen. Der U-Gehalt in der Erdkruste liegt bei 2,7 mg/kg (Bernhard 2005). In Böden schwankt der U-Gehalt zwischen 0,1 und 11 mg/kg U. In der Luft variiert der U-Gehalt zwischen 0,02 und 0,1 ng/m³ und einem mittleren Gehalt von 0.076 ng/m³ U (Bernhard 2005).

Natururan besteht aus den radioaktiven Isotopen ²³⁸U, ²³⁵U und ²³⁴U, die sich in ihrer chemischen Wirkung auf den menschlichen Körper ähnlich verhalten. Deutliche Unterschiede bestehen jedoch im Hinblick auf die radiotoxikologische Wirkung (ATSDR 1999). Abgesehen von U, müsste die deutlich stärkere radiologische und chemische Toxizität der Zerfallsprodukte, wie zum Beispiel Po, Ra und Rn, bei einer gesamttoxikologischen Wirkung von U betrachtet werden (s. Kap. 3.11).

Im Fall von U gilt es, zwischen seiner chemischen und radiologischen Toxizität zu differenzieren. Erstere konzentriert sich auf die Bindung von U mit anderen Molekülen. Bei

der Bewertung des Gefährdungsrisikos für den Menschen gilt die biochemische, im Vergleich zur radiologischen, Toxizität als dominant (Milvy und Cothorn 1990). Historisch wurde U eine radiologische und eine Wirkung als „Schwermetallgift“ zugeordnet, wobei letztere der Verteilung von Ca im Körper folgt, zum Beispiel bei der Einlagerung in Knochen, sowie Lunge und Nieren als sensitive Organe (Royal Society 2001). Neuere Studien haben gezeigt, dass U ebenfalls eine hirnschädigende Wirkung ausübt (ENVIRHOM 2005).

Busby und Schnug (2008) haben die chemische Toxizität von U über die MAK-Werte für andere Schwermetalle und toxische Substanzen eingeschätzt. Demnach läge der MAK-Wert für U bei $0,5 \text{ mg/m}^3$ und damit höher als der von As, Co, Hg und Pb mit 0,1 und niedriger als der von Ni, Sb und V mit $0,5 \text{ mg/m}^3$. Sämtliche Elemente, mit Ausnahme von U, sind in der Bodenschutzverordnung (BBodSchG 1998) geregelt. Weltweit gibt es nur vereinzelt gesetzliche Regelungen zur U-Konzentrationen in Böden.

Gammastrahlen fügen der DNA nachhaltige Schäden in der Gegenwart von U zu, was auf einen synergistischen Effekt zwischen beiden Schadfaktoren schließen lässt. Busby und Schnug (2008) haben den photoelektrischen Effekt als Wirkungsursache für diese Synergie ausgemacht. U bindet sich an die Phosphatgruppen und absorbiert Gamma-Strahlen aus der Umgebung, wodurch es zusätzlich zur natürlichen Alpha-Strahlung von U zur Emission von Sekundärelektronen (Beta-Strahlung) kommt und sich somit die Gesamtradiotoxizität vervielfacht. Hinsichtlich einer Sättigung der DNA mit U bedeutet dies, dass die DNA >55.000 Mal mehr natürliche Hintergrund-Gamma-Strahlung absorbiert als die DNA selbst.

U ist ein natürliches, radioaktives und toxisches Schwermetall, das unvermeidbar mit fester und flüssiger Nahrung aufgenommen wird, sich bevorzugt in Nieren, Leber und Knochen anreichert und dort vorwiegend Krebserkrankungen auslösen kann. Mensch und Tier können mit U über Inhalation, Ingestion und direkten Kontakt in Berührung kommen. Hierbei spielt der Verzehr von Nahrungsmitteln und Wasser als Eintrittspfad eine dominante Rolle. Bei Arbeitern in Uranabbau- und Kriegsgebieten ist die Exposition über Inhalation zu berücksichtigen. Mehr als 95% des aufgenommenen U werden innerhalb weniger Tage von Mensch und Tier über Urin und Faeces ausgeschieden. Die resorbierte U-Menge liegt zwischen 0,1 und 6% der oral aufgenommenen Gesamtmenge an U (EFSA 2009). Eine geringe Menge des resorbierten U geht ins Blut und wird hernach über den Urin ausgeschieden (ATSDR 1999). Säugetiere zeigen eine hohe Empfindlichkeit gegenüber U (Fellows et al. 1998). Nach Aufnahme wird U als Uranyl (UO_2^{2+}) im menschlichen Körper in

extrazelluläre Flüssigkeiten transloziert und über das Blut in andere Organe transportiert. Dort bildet es Komplexe mit Proteinen und Anionen. Unter anderem bildet das Uranylion eine gegenseitige Querverbindung zwischen zwei Strängen eines DNA-Moleküls, wodurch dieses instabiler wird (Rossberg et al. 2019).

Fisene et al. (1988) berechneten, dass der Körper altersabhängig und geschlechtsspezifisch 56 µg U enthält, wobei 32 µg auf das Skelett, 11 µg auf Muskeln, 9 µg auf Fett, 2 µg auf Blut und <1 µg auf Lunge, Leber und Nieren entfallen. Ungefähr 2% der täglichen U-Aufnahme über Wasser und Nahrung werden vom Körper absorbiert (Zavodská et al. 2019). Im Fall von unlöslichen U-Verbindungen sind es 0,2% (Spencer et al. 1990). 95% des aufgenommenen U werden nicht absorbiert und vorwiegend über die Nieren ausgeschieden (McDiarmid et al. 1999). Lösliches U in Körperflüssigkeiten findet sich vorwiegend als Citrat und Bicarbonat (McDiarmid et al. 1999).

U, welches nicht über Urin und Faeces ausgeschieden wird, interagiert mit biologischen Prozessen in verschiedenen Organen. Besonders betroffen sind die Nieren, da die U-Konzentrationen hier während der Ausscheidung maximal hoch sind. Aber auch Leber und Milz reichern U an. Im Vergleich hierzu besteht für Lungen und Knochen ein erhöhtes radiologisches Risiko. Das Ergebnis niedriger und mittlerer U-Kontaminationen ist die Entwicklung von Krebs. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die steigende Rate von Nierenversagen in den letzten 20 Jahren mit dem steigenden Konsum von Mineralwasser in Zusammenhang gebracht wurde, welcher wiederum zu einer deutlich erhöhten U-Aufnahme führte (Schnug et al. 2005). Bei einer täglichen U-Aufnahme von 1 µg U/Tag wurde eine Konzentration von 12 µg/L U in Nieren gemessen, wodurch es zu einer Sättigung der DNA kommt (Busby und Schnug 2008). So haben Schnug und Lindemann (2006) berechnet, dass im Zeitraum von 1986-2004 mit einer Wahrscheinlichkeit von 97% der Mineralwasserkonsum und die Häufigkeit der Nierenersatztherapie in Österreich, Deutschland und den USA um durchschnittlich 5% pro Jahr gestiegen sind. Im Vergleich zur Wirkung niedriger und mittlerer U-Konzentrationen führen hohe Dosen an U zu Mutationen. In einer Studie zur U-Aufnahme über Trinkwasser und dem Auftreten verschiedener Krankheiten in Bayern stellten Banning und Benfer (2017) eine schwache, dennoch signifikante Beziehung zwischen dem U-Gehalt im Trinkwasser und dem Auftreten von Tumoren und Leberkrankheiten fest. Die Leber trägt ungefähr 16% der U-Belastung eines Menschen (U.S. Health Dept. 2013).

Mitrovic et al. (2014) fanden Gewebeveränderungen an Nieren, Leber und Dünndarm von Broilern bei einer Aufnahme von 175 mg Uranylнитrat, entsprechend 105,7 mg U. Hierzu zählten dystrophe Veränderungen im Zellgewebe der Nierentubuli, Ödeme, Vakuolisierung des Cytoplasmas der Leberzellen und Nekrose der Darmzotten. Hinsichtlich der Empfindlichkeit von Spezies gegenüber Schädigungen durch U berichten Vicente-Vicente et al. (2010) die folgende Reihung abnehmender Empfindlichkeiten: Kaninchen > Ratte > Meerschweinchen > Schwein > Maus > Hund > Katze > Mensch. Bei Ratten lag die LD₅₀ bei 75 mg U pro Tag und kg Körpergewicht bei oraler U-Zufuhr über 1 Monat (Hamid 2012).

In den Nieren fand sich U nach 15 Tagen hauptsächlich im äußeren Streifen der äußeren Medulla, was darauf hindeutet, dass die Verteilung von U lokalspezifisch erfolgte und dort Läsionen verursachte (Homma-Takeda et al. 2009). Foulkes (1990) weist daraufhin, dass es keinen kritischen U-Gehalt in der Niere gibt, sondern dass vielmehr zwischen den Zielkompartimenten unterschieden werden muss. Schädigungen sind bereits bei Gehalten der Niere von 0,1-0,4 µg/g zu erwarten, während ein Wert von 3,0 µg/g als Richtwert diskutiert wird. Ein NOAEL (No-observed-adverse-effect-level) sollte nicht höher als 0,3 µg/g liegen (Foulkes 1990). Zu berücksichtigen ist, dass sämtliche Werte auf Tierversuchen beruhen und die Übertragbarkeit auf den Menschen aufgrund von Interspezies-Differenzen nur bedingt erfolgen kann (Foulkes 1990). Daher empfiehlt Foulkes (1990) den Wert von 0,3 µg U als LOAEL (Lowest-Observed-Adverse-Effect-Level) zu etablieren.

Vor der Entdeckung von Insulin wurde U in Form von *vin urané* in der Therapie von Diabetes noch bis in die 1930er Jahre eingesetzt (Durakoviæ 1999; Hodge et al. 1973). Polydipsie, Polyurie und Glucosurie wurden zu mehr als 80% durch die Verabreichung von U reduziert (Durakoviæ 1999). Im Übersichtsartikel von Vicente-Vicente et al. (2010) wurden demnach täglich bis zu 6g Uranylнитrat, entsprechend 3,62g U, über Monate und Jahre verabreicht, ohne Nierenschädigungen festzustellen. Im Fall einer zur Hyperglykämie führenden Diabetes bedeutet dies zwar eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Schädigungen durch erhöhte Metallkonzentrationen, jedoch verursacht eine chronische Diabetes bei diesen Patienten eine Nephropathie und diese wiederum eine erhöhte Empfindlichkeit gegenüber Nierenschädigungen durch Metalle (Vicente-Vicente et al. 2010). Menke et al. (2016) fanden in einer Studie mit 9447 Probanden, dass der U-Gehalt im Urin in Zusammenhang mit dem Auftreten von Diabetes stand und Pang et al. (2016) zeigten, dass Einwohner von Los

Angeles in den USA den höchsten U-Gehalt im Urin aufwiesen, vermutlich aufgrund der U-Belastung des Grundwassers.

Vicente-Vicente et al. (2010) haben die Schädigungen durch chronische U-Aufnahme des Menschen wie folgt zusammengefasst: es konnte in verschiedenen Studien ein Anstieg von Serumkreatinin und Harnstoff im Blutserum nachgewiesen werden, im Urin waren es die Parameter Proteinurie, Glucose, Ca, Phosphat, alkalische Phosphatase, Gamma-glutamyl-transpeptidase, N-acetyl- β -D-glucosaminidase und Laktatdehydrogenase. Im Vergleich hierzu nahmen im Blutserum und Urin die Kreatinin-Clearance ab.

Die Toxizität von U im Knochengewebe ist auf die Substitution von Ca durch U zu erklären (Arzuaga et al. 2015). In den Knochen wird 1 U-Ion durch 2 Phosphationen an der Oberfläche der Knochenkristalle komplexiert und gleichzeitig werden 2 Ca-Ionen freigesetzt (Duraković 1999). Hinsichtlich der U-Toxizität auf Osteoblasten stellten Milgram et al. (2008a und 2008b) fest, dass sich Komplexe mit Phosphaten in den Lysosomen formierten, wobei keine Aussagen zu deren Rolle bei der Toxizität von U bzw. dessen Detoxifizierung gemacht werden konnten. *In vivo* konnte gezeigt werden, dass U die Knochenbildung schädigt und die Knochenresorption fördert (Milgram et al. 2008a und 2008b). Osteoblasten akkumulieren 3-15 Mal mehr U als Pb, um den gleichen Schädigungsgrad zu erzielen; der U-Gehalt in den Osteoblasten ist ungefähr 10 Mal höher als in Nierenzellen. U bindet an die beiden für Knochenbildung relevanten, Proteine Osteopontin (OPN) und Fetuin (FET). Diese beiden Proteine bilden kleinste, kolloidale Partikel mit Ca-Phosphaten in Körperflüssigkeiten und verhindern so dessen Ausfällung (Huynh et al. 2016). Durch U wird die Fällung nicht beeinträchtigt, allerdings scheint es *in vitro*, dass sich das Wachstum der Partikel verzögert.

U findet sich im Protein und Nicht-Proteinanteil des Blutes und wird an die Membranen der Erythrocyten gebunden (Chevari und Likhner 1968). Dieser Vorgang ist pH-abhängig und nimmt stark von pH 7 mit der stärksten Bindung nach 6 ab, da die Carboxylgruppen der Lipoproteine weniger stark dissoziieren. Im anorganischen Teil des Plasmas bindet sich U als Bicarbonatkomplex $[\text{UO}_2(\text{HCO}_3)_4]^{2-}$, wobei es Ca und/oder Mg verdrängt, während sich im Proteinteil Uranylalbuminat formiert. Uranylbicarbonat besitzt die niedrigste Dissoziationskonstante und ist somit am stabilsten, gefolgt von Uranyl-Albumin und Uranyl-Lipoprotein. Uranyl-Bicarbonat werden vom Plasma über die Nieren ausgeschieden, neues U wird an Bicarbonat gebunden. Im Plasma ist das Produkt aus $\text{Ca} \cdot \text{P}$ annähernd konstant. Dies bedeutet, dass bei hohem P-Spiegel (Hyperphosphatämie) der Ca-Gehalt niedrig ist (Anonym 2019) und somit die Empfänglichkeit gegenüber U hoch (s.o.).

Barkleit et al. (2018) stellten fest, dass im pH Bereich von 5-7 sich UO_2^{2+} schnell an α -Amylase koppelt und dessen Aktivität einschränkt, wobei Ca diesem Effekt entgegenzuwirken scheint. α -Amylase findet sich in Speichel und Darmflüssigkeit. Die Speziierung von U im Blutplasma wird durch den Ca-Spiegel stark beeinflusst (Bing et al. 2011). Eine auffällige Wirkung von U ist, dass es intakte α -Helixstrukturen zerstört und zwar im Fall von α -Amylase, Hämoglobin und Blutserumalbumin (Ali et al. 2016, Kumar et al. 2016, Barkleit et al. 2018). In denselben Untersuchungen führten EDTA und DTPA zur Bindung von U, allerdings mit Nebeneffekten auf den menschlichen Körper. In einer Computersimulation zeigten die Autoren, dass sich bei normalem pH-Wert des Blutplasmas konzentrationsabhängig verschiedene UO_2^{2+} -Komplexe bilden. UO_2^{2+} bindet sich unter anderem an PO_4^{3-} , wodurch die Einlagerung in die Knochen begünstigt wird. Es darf daher an dieser Stelle gemutmaßt werden, dass sich bei erhöhter U-Aufnahme z.B. über Trinkwasser und erhöhter P-Zufuhr U im Körper vermehrt anreichert und somit die Gesundheit stärker gefährdet als bei niedriger U-Aufnahme und bedarfsgerechter P-Zufuhr.

5.5 Interaktionen zwischen U, P, Ca und Fe im Humanstoffwechsel

Die Bedeutung der Ernährung bei der Entstehung von Krebs wie auch bei der adjuvanten Therapie von Krebserkrankungen ist seit vielen Jahren bekannt. Wenngleich die Bedeutung von Ernährungsstil (fleischhaltig, vegetarisch, vegan) und Wirkung einzelner Inhaltsstoffe nicht eindeutig zugewiesen werden kann, scheint eine Ernährung, die reich an Gemüse, arm an tierischen Fetten und ausgewogen im Hinblick auf die Mineralstoffversorgung der beste Schutz vor Krebserkrankungen zu sein (Biesalski et al. 1998). Doll und Peto (1981) schätzten den Beitrag der Kontamination von Nahrungsmitteln mit Pilzbefall (Aflatoxine) an der Entstehung von Krebs auf 10-70%. Im Vergleich hierzu scheint die Bewertung des Metallgehaltes in Nahrungsmitteln an der Entstehung von Krebs schwierig (Rojas et al. 1999). Im Fall von Blei ist der Ca-Gehalt der Nahrung ein wichtiger Gegenspieler, der Absorption und Speicherung von Pb verringert.

Es scheint einen Zusammenhang hinsichtlich der Humantoxizität von U und der P-Versorgung zu geben, dergestalt dass die Cytotoxizität von U in Leberzellen in enger Beziehung zur außerzellulären Phosphatkonzentration steht (Muller et al. 2006). Dieser Aspekt wird derzeit bei einer Risikobewertung der U-Aufnahme nicht berücksichtigt. Dieselben Autoren vermuten, dass ein Phosphat-Uranyl-Komplex für die cytotoxische

Wirkung verantwortlich ist, wobei dessen Aufnahme über ein natriumabhängiges Co-transporter- System gesteuert wird. Liu et al. (2015) konnten in ihren Studien zeigen, dass verabreichtes Uranylнитrat in den Leberzellen in Uranylphosphat transformiert wurde.

Aus ihren Untersuchungen schließen Camalier et al. (2010), dass anorganisches Phosphat nicht, wie bislang angenommen, für die Aufrechterhaltung von Zellfunktionen notwendig ist, sondern vielmehr das Verhalten der Zellen aktiv beeinflusst. Ein erhöhter Phosphatgehalt steigerte die Zellproliferation und Fra-1 und Osteopontin-Gene waren stärker exprimiert. *In vitro* gingen steigende Phosphatgehalte mit erhöhter Expressierung der protumoranzeigenden Gene einher. *In vivo* fanden die Autoren, neben erhöhten Phosphatgehalten im Serum und Osteopontin, einen reduzierten Ca-Gehalt und eine um ungefähr 50% erhöhte Anzahl an Hautpapillomen in Abhängigkeit von der mit der Nahrung aufgenommenen Menge an P. Folgerichtig sehen die Autoren eine Reduzierung der P-Aufnahme als wichtigen Beitrag zur Chemoprävention.

Neben Ca und P scheint auch die Fe-Versorgung des Menschen in Zusammenhang mit der U-Toxizität über die Nahrung zu stehen (Konietzka 2015). Die U-Absorption erhöht sich mit der aufgenommenen Menge an Nahrung (Konietzka 2015). U schädigt die Nieren, insbesondere die Glomerula und die proximalen Tubuli. Veränderungen in den Epithelzellen der Tubuli sind nachweisbar, hier der Verlust des Bürstensaumes, der Vakuolen, ein Anstieg der Anzahl an Lysosomen und Nekrose. Bei Fe-Mangel erhöht sich die Menge an absorbiertem U um ein Mehrfaches, und besonders bei zusätzlicher Zufuhr von Fe^{3+} , steigt die U-Absorption um das bis zu 50-fache (Sullivan et al. 1986). Die Autoren sehen hier einen Zusammenhang im Redoxverhalten von Fe und U sowie Aufnahme über denselben Transporter (DMT1). Die Aufnahme bivalenter Elemente wie Mn, Ni und Pb erfolgt über DTM1 (Konietzka 2015). Sowohl bei hoher Fe-Zufuhr, als auch unter Fe-Mangel wird DTM1 überexprimiert und könnte so zu einer verstärkten U-Aufnahme führen.

Wissenschaftler weltweit schlagen vor, das ALARA-Prinzip (As Low As Reasonable Achievable) anzuwenden, um die U-Aufnahme des Menschen zu minimieren. Generell stellt sich die Frage, welche Mengen an U unter welchen Umständen sicher sind. Insbesondere bei U ist die Toxizität eng an andere Einflussfaktoren gebunden. Bislang werden jedoch bei der Risikobewertung Interaktionen zwischen individueller Prädestinierung durch Krankheiten, geringe Immunität und genetische Bedingungen sowie Wechselwirkungen mit anderen gefährlichen Substanzen nicht berücksichtigt. Die Einschätzung von Dosis und Wirkung

interner Bestrahlung auf die menschliche Gesundheit ist mit großen Unsicherheiten behaftet (Fairlie 2005). Der angestrebte Wert von 0,0 mg/L U im Trinkwasser der U.S. EPA als Zielwert des maximalen Grades der Kontamination (MCLG) ist insofern nachzuvollziehen, als es keine sichere Dosis im Fall von Radioaktivität gibt (Gofman 1996), jedoch gibt es keinen praktischen Ansatz, dieses Ziel umzusetzen (ATSDR 1999). So hat die U.S. EPA 2000 einen oberen Grenzwert von 20 µg/L in Trinkwasser festgelegt und die einzelnen Staaten versuchen diesen Wert umzusetzen. Dieser obere Grenzwert basiert auf der Kalkulation, dass 1 Mensch von 150.000 Menschen Krebs entwickelt, wenn sie lebenslänglich Wasser trinken, das 20 µg/L U enthält.

In Deutschland forderte das BfR uranfreies Wasser für die Zubereitung von Säuglingsnahrung (BfR 2005). Abgesehen von der Tatsache, dass die untere messbare U-Konzentration im Trinkwasser dem Stand der Technik geschuldet ist und die Nachweisgrenze niemals null ist, spezifiziert die Forderung nicht die Zielgruppe. Nach ICH Vorgabe wird zwischen neugeborenen Säuglingen (0-17 Tage alt) und Säuglingen und Kleinkindern (28 Tage bis 23 Monate alt) unterschieden. BfR korrigierte die Forderung null auf <0,2 µg/L U. Dieser Wert ist 13 Mal höher als die technische Nachweisgrenze. Die Diskussion um Grenzwerte wird grotesk angesichts eines von denselben Autoren vorgeschlagenen Richtwertes von 10 µg/L U, welcher noch 5 Jahre zuvor und ohne zusätzliche Daten seitens der WHO (1996, 2004a und 2004b) auf 1 µg/L U festgesetzt wurde (Dieter 2000, Konietzka et al. 2005). Auch die WHO hat ihren Grenzwert (MCLG) angehoben, auf nun 30 µg/L U (WHO 2011). Als Begründung dient die Undurchführbarkeit niedriger Werte im Rahmen der Trinkwasserversorgung, welches ein klares Indiz für eine steigende Belastung des Trinkwassers durch diffuse U-Einträge aus anthropogenen Quellen ist.

5.6 Ganzheitliche Betrachtung von Ernährungsgewohnheiten auf die potentielle Schädigung von diätetischem U

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, dass die Humantoxizität von U nicht isoliert betrachtet werden kann, sondern vielmehr im Kontext sämtlicher Ernährungsgewohnheiten, insbesondere der Ca-, P- und Fe-Versorgung, gesehen werden muss. Dies soll anhand von Abb. 5.6.1 veranschaulicht werden.

Der U-Gehalt des verzehrten Wassers bestimmt im Wesentlichen die Höhe der täglichen U-Aufnahme (Abb. 5.6.1, Schnug et al. 2019b). Wichtig ist in diesem Zusammenhang auch die U-Speziierung: in Oberflächengewässern findet man die U-Spezies U(V), UO_2^+ und U(VI),

welche unter anderem Komplexe mit Sulfaten, Karbonaten, Hydroxylionen, Phosphaten und Dehydrogenphosphaten bilden (Birke und Rauch 2008). In Pflanzen liegt U als U(VI) in Phosphatkomplexen vor, unabhängig von der U-Spezifizierung im Boden (Günther et al. 2003). Dies bedeutet hinsichtlich der Ernährung des Menschen, dass U, welches über feste Nahrung aufgenommen wird, schwerer löslich ist und damit in geringeren Mengen vom Körper absorbiert wird als lösliche Verbindungen, wie sie im Trinkwasser vorkommen. Spencer et al. (1990) gehen von einer Aufnahme von 0,2 % der schwerlöslichen U-Spezies in den Körper aus, während es 2,0 % für die gesamte Nahrungszufuhr sind (Zavodska et al. 2019).

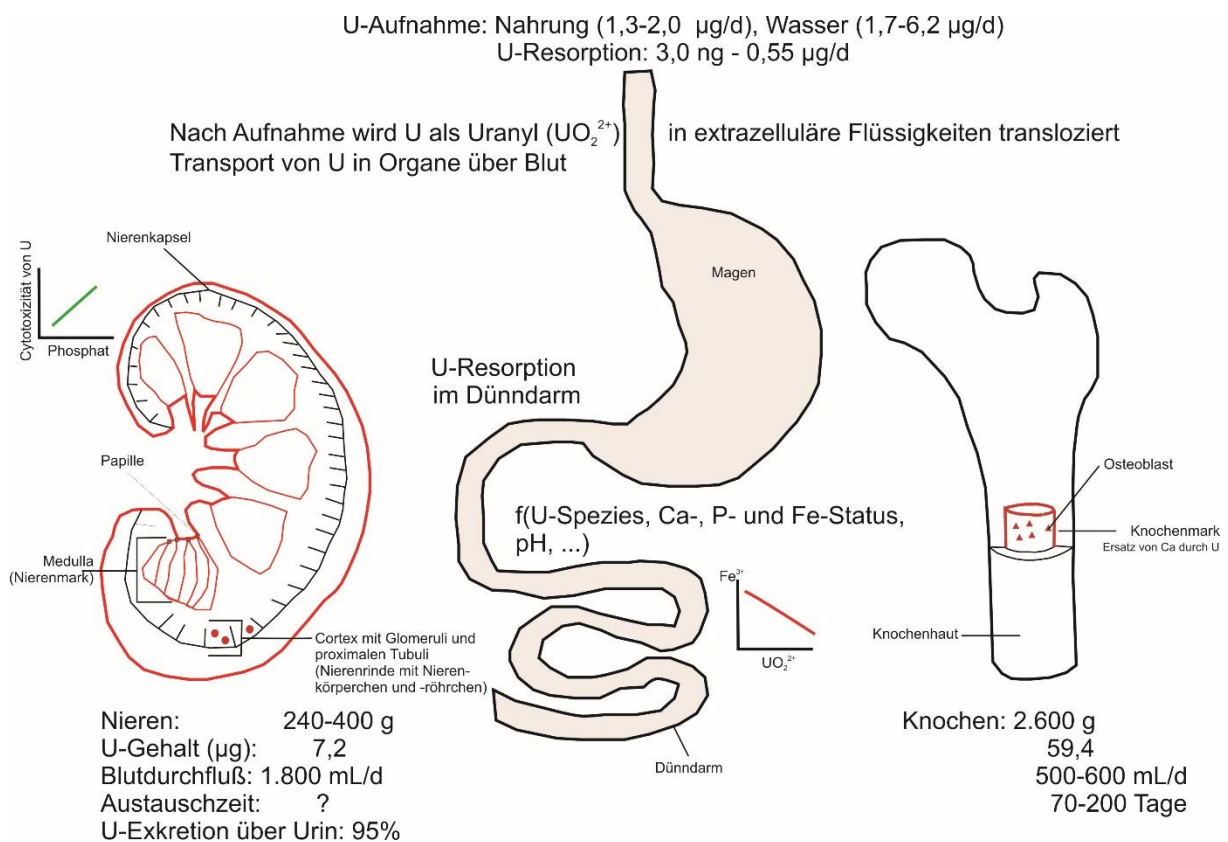


Abb. 5.6.1: U im menschlichen Stoffwechsel und Interaktionen mit anderen Elementen (schematisch).

Generell gilt, dass sich die U-Absorption mit der aufgenommenen Menge an Nahrung erhöht (Konietzka 2015). Insbesondere bei Fe^{3+} -armer Ernährung kommt es zu einer verstärkten U-Aufnahme im Körper um das bis zu 50-fache (Sullivan et al. 1986).

Der Ca-Spiegel im Blut nimmt Einfluss auf die U-Spezifizierung. U im Blut wird an die Membranen der Erythrocyten gebunden (Chevari und Likhner 1968). Dieser Vorgang ist pH-abhängig und nimmt stark von pH 7 mit der stärksten Bindung nach 6 ab, da die

Carboxylgruppen der Lipoproteine weniger stark dissoziieren. Im anorganischen Teil des Plasmas bindet sich U als Bicarbonatkomplex $[\text{UO}_2(\text{HCO}_3)_4]^{2-}$, wobei es Ca und/oder Mg verdrängt, während sich im Proteinteil Uranylalbuminat formiert. Uranylbicarbonat besitzt die niedrigste Dissoziationskonstante und ist somit am stabilsten, gefolgt von Uranyl-Albumin und Uranyl-Lipoprotein. Im Plasma ist das Produkt aus $\text{Ca} \cdot \text{P}$ annähernd konstant. Dies bedeutet, dass bei hohem P-Spiegel (Hyperphosphatämie) der Ca-Gehalt niedrig ist (Anonym 2019) und somit die Empfänglichkeit gegenüber U hoch (s.o.). Des Weiteren scheint es einen Zusammenhang hinsichtlich der Humantoxizität von U und der P-Versorgung zu geben, dergestalt dass die Cytotoxizität von U in Leberzellen in enger Beziehung zur außerzellulären Phosphatkonzentration steht (Muller et al. 2006). Dieselben Autoren vermuten, dass ein Phosphat-Uranyl-Komplex für die cytotoxische Wirkung verantwortlich ist,

U schädigt die Nieren, insbesondere die Glomerula und die proximalen Tubuli (Konietzka 2015). Veränderungen in den Epithelzellen der Tubuli sind nachweisbar, hier der Verlust des Bürstensaumes, der Vakuolen, ein Anstieg der Anzahl an Lysosomen und Nekrose. In den Studien von Foulkes (1990) reicherte sich U im äußeren Teil der Medulla innerhalb von 2 Wochen nach Aufnahme an und die Einlagerung erfolgte offensichtlich kompartimentspezifisch. Ob diese Einlagerung reversibel ist, ist derzeit nicht bekannt, so dass eine Abschätzung der Austauschzeit, wie sie für Knochen ermittelt wurde, nicht möglich ist (Abb. 5.6.1).

Foulkes (1990) hält einen U-Gehalt von höchstens 0,3 µg als NOAEL für angemessen, während offiziell ein Wert von 3,0 µg U diskutiert wird. Obwohl der U-Gehalt der Nieren mit 7,2 µg im Vergleich zu den Knochen mit 59,4 µg niedrig scheint, beträgt der U-Gehalt bei beiden ungefähr 2,25g/100g. Aufgrund der langen Verweildauer im Knochen ist mit einem erhöhten radiologischen Risiko durch U zu rechnen. Schädigungen der Nieren durch U könnten in Zusammenhang mit der starken Durchblutung stehen. Rund 95% des täglich verzehrten U werden über die Nieren ausgeschieden.

Welche Ernährungsempfehlungen können aus den Untersuchungen zur Toxizität von U und dem U-Gehalt in Futter- und Lebensmittelzusatzstoffen abgeleitet werden? Durch die Verwendung von phosphathaltigen Lebensmittelzusatzstoffen erhöht sich die tägliche P- und U-Aufnahme produktspezifisch signifikant im Vergleich zum originären Lebensmittel. Damit erhöht sich *per se* das Risiko der U-Toxizität (s. Abb. 5.6.1; Tab. 2.1). Antagonistisch könnte eine vermehrte Ca-Zufuhr, zum Beispiel über Milchprodukte, diesen negativen Effekten

entgegenwirken. Eine Strategie zur Minderung der täglichen U-Aufnahme sollte sich auf die folgenden Punkte konzentrieren:

1. Wahl des Trinkwassers: hier besteht das höchste Potential zur Reduzierung der U-Aufnahme und das Risiko der Absorption im Körper. Informationen zum U-Gehalt in Leitungs- und Mineralwasser in Deutschland geben Knolle (2008) und Schnug et al. (2012).
2. Verarbeitung und Verzehr von originären Lebensmitteln anstelle von Convenience-Produkten aufbauend auf der Lebensmittelpyramide. Hierdurch ist eine ausgewogene Mineralstoffzufuhr gewährleistet, die Ca, P und Fe in ausgewogenen Mengen liefert. Der U-Gehalt kann hingegen nur wenig über den Ernährungsstil (fleischhaltig, vegetarisch, vegan) beeinflusst werden (Schnug et al. 2019b).
3. Auch über Mineralstofftabletten können signifikante Mengen an U aufgenommen werden. Daher sollte auf das Ausgangsmaterial für deren Herstellung geachtet werden. Moniakowska et al. (2019) untersuchten verschiedene Ca- und Mg-haltige Nahrungsergänzungsmittel organischer und mineralischer Herkunft auf deren ^{238}U - und ^{234}U -Gehalte und stellten fest, dass insbesondere durch Einnahme Ca-haltiger Präparate, die aus Dolomit oder Muschelschalen gewonnen wurden, die Aufnahme an beiden Isotopen deutlich erhöht war und sich die Strahlenbelastung im Vergleich zur Nahrungsmittelaufnahme verdoppelt hat. Anders stellt sich die Situation bei Phytopharmaka (Ginseng, Knoblauch, Echinaceae, Gingko und Johanniskraut) verschiedener Hersteller dar, bei denen die tägliche U-Aufnahme durch die Präparate deutlich unterhalb des in den U.S.A. beschriebenen MRL (Minimum Risk Level) Wertes von $140\text{ }\mu\text{g U/Tag}$ liegt (Raman et al. 2004). Bei einer geringeren täglichen U-Aufnahme wird davon ausgegangen, dass diese über einen definierten Zeitraum nicht zu gesundheitlichen Beeinträchtigungen (nicht krebsartig) führt.

6 Zusammenfassung

Ein Beitrag zur Gefährdungsabschätzung der Kontamination der Nahrungskette durch Uran aus phosphorhaltigen Düngemitteln, Lebensmittel- und Futtermittelzusatzstoffen

Phosphate gehören zu den essentiellen Ausgangsstoffen für die Produktion von Lebensmitteln. Gleichzeitig sind sie aber auch in Qualität und Menge signifikantester Vektor für Belastungen der Nahrungskette mit unerwünschten Elementen, insbesondere U. Die vorliegende Arbeit berichtet im ersten Teil über die Ergebnisse der Untersuchung von 45 Elementen in 712 phosphathaltigen Düngemitteln, Nahrungs- und Futtermittelzusatzproben, stellt im zweiten Teil eine neue Methodik zum Studium des Transfers von U im System Boden/Pflanze mittels reiner U-Isotope vor und fasst drittens das derzeitige Wissen um kombinatorische Effekte von P und U auf die menschliche Gesundheit zusammen.

Die Untersuchungen erbrachten folgende Ergebnisse:

- sedimentäre Rohphosphate wiesen bei fast allen Elementen 2- bis > 5-fach höhere Gehalte auf als solche aus magmatischen Lagerstätten.
- Elementkonzentrationen waren in Mineraldüngerphosphaten stets höher als in Wirtschaftsdüngern, bei den Elementen U, Cd, As und B im Mittel um den Faktor 10. Nur S, Se, Cu und Zn kamen in Wirtschaftsdüngern in höheren Konzentrationen vor.
- Die mittleren Konzentrationen an U in Mineraldüngern lagen um den Faktor 6-9 höher als die von Cd. Die Regression der Gehalte von Cd auf die U-Gehalte in phosphathaltigen Mineraldüngern zeigt, dass selbst in einem (theoretisch) Cd-freien P-Dünger noch 13-76 mg/kg U zu erwarten waren.
- Seltene Erden, als Beitrag zur Valorisierung von Rohphosphaten, waren in solchen magmatischen Ursprungs in höheren Konzentrationen zu finden als in denen sedimentären Ursprungs.
- Phosphate für die Herstellung von Futter- und Nahrungsmittelzusätzen haben deutlich geringere Gehalte an unerwünschten Elementen als Düngemittelphosphate; Grenzwertüberschreitungen waren in allen drei Verwendungsgruppen nur bei As und U festzustellen.
- Auch noch in Mengen unterhalb der Freigrenze ist reines ^{235}U ein geeigneter Tracer zur Verfolgung des Transports von, mit der Düngung zugeführtem, U im System Boden/Pflanze.

- Die Bioakkumulationskoeffizienten für ^{238}U und ^{235}U waren statistisch nicht verschieden, sanken mit dem Ausgangsgehalt des Substrates an U und lagen in Größenordnungen zwischen 0,01 und 1,59; hierbei waren die Werte für Speicherwurzeln höher als für Blätter.
- Binnen 49 Tagen wurden zwischen 0,3 und 0,6% des mit Düngung zugeführten U von Radieschen, Karotten, Senf aufgenommen. Bei Sonnenblumen lag der Wert bei unter 0,1%.
- Die Auswaschung an U überstieg im Gefäßversuch die Aufnahme durch Pflanzen.
- Die chemische Humantoxizität von U ist deutlich höher als die Gefährdung durch Strahlung.
- Negative Gesundheitseffekte einer erhöhten U-Aufnahme scheinen durch eine gleichzeitig erhöhte P- Zufuhr systematisch verstärkt zu werden.

Aus Sicht einer vorausschauenden Vorsorge beim Schutz der Funktionalität von Böden als Filter und Standort für Nahrungsmittelpflanzen ist eine Begrenzung der Schwermetalleinträge, hier insbesondere des Eintrags von U, mit mineralischen P-Düngern zwingend erforderlich.

Zur Eigenvorsorge empfiehlt sich eine ausgewogene Mineralstoffzufuhr, insbesondere von P, Ca und Fe sowie eine reduzierte U-Zufuhr über die gezielte Auswahl des verzehrten Trinkwassers.

7 Summary

A contribution to the risk assessment of uranium contamination in the food chain through phosphate containing fertilizers, feed and food additives

Phosphates are essential for the production of food and feed. At the same time they are the most significant source for the contamination of the food chain with undesired elements, especially U. This work reports in its first part the results of the analysis of 45 elements in 712 phosphate containing fertilizers, feed and food additives; in its second part a new methodology for the investigation of U transport in the soil/plant system based on individual U isotopes is presented and finally the most recent knowledge on combinatory effects of P and U on human health is summarized. The research work yielded the following main results:

- Almost all elements in rock phosphates of sedimentary origin show 2- to > 5-fold higher concentrations than those from igneous deposits.
- Element concentrations in mineral fertilizer phosphates are always higher than in farmyard manures: on an average 10 times for the elements U, Cd, As und B. The average concentration of S, Se, Cu and Zn is higher in farmyard manures than in mineral phosphate fertilizers.
- The mean concentration for U in mineral phosphate fertilizers is 6-9 times higher than that for Cd. The regression between both elements reveals that even in a (hypothetical) Cd-free fertilizer still U concentrations between 13-76 mg/kg U may occur.
- Rare earth elements as contributor to the valorization of rock phosphates were found in higher concentrations in those of igneous origin than in sedimentary ones.
- Phosphates for intended use as additives for feed and food have significantly lower concentrations of undesired elements than fertilizer phosphates. Concentrations exceeding actual limit values in all three functional groups were found only for As and U.
- Even at rates below the free limit, pure ^{235}U revealed to be a suitable tracer for transport studies of fertilizer-derived U in the soil/plant system.
- The bioaccumulation coefficients found for ^{238}U and ^{235}U were statistically not different, decreased with the initial U concentration in the substrate and were found to be in the range between 0.01 and 1.59 with values for storage roots being higher than for leaves.
- Within 49 days 0.3 to 0.6% of the applied U were taken up by radish, carrots and mustard. The corresponding value for sunflower was < 0,1%.
- Leaching of U from soil exceeded the plant uptake in a pot trial.

- The chemical toxicity of U is distinctly higher than its radiological toxicity.
- Negative health effects of an increased U intake seem to be systematically amplified by an increased P intake.

From view of a provident prevention of soil filter functions and fertility, it is absolutely necessary to limit, better balance heavy metal inputs through mineral P fertilizers and here especially with U. In this context personal measures for individual health care should target on a balanced intake of minerals, especially with P, Ca and Fe and an efficient limitation of the U intake through a conscious selection of drinking water.

8 Literatur

Abbott E A (1884) Flatland. A Romance of Many Dimensions. Seely und Co., Essex Street, Strand, London, UK.

AiE (2019) Einzigartiges: 5 dimensionales Denken und Handeln. Wie der Mensch sich geistig weiterentwickelt. Alles ist Energie vom 13.05.2015, <https://www.alles-ist-energie.net/5-dimensionales-denken-und-handeln-wie-der-mensch-sich-geistig-weiterentwickelt/>?, zuletzt besucht am 20.10.2019.

Ali M, Kumar A, Kumar M and Pandey B N (2016) The interaction of human serum albumin with selected lanthanide and actinide ions: Binding affinities, protein unfolding and conformational changes. *Biochemie* 123, 117–129.

Amorim M J D, Rombke J, Schallnass H J and Soares A M V M (2005) Effect of soil properties and aging on the toxicity of copper for *Enchytraeus albidus*, *Enchytraeus luxuriosus*, and *Folsomia candida*. *Environmental toxicology and chemistry* 24, 1875–1885.

Annweiler E und Erich S (2019) Nachweis der Herkunft, http://www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?ID=2231&subid=0&Thema_ID=2&lang=DE; zuletzt besucht am 22.10.2019.

Anonym (2005) Mineral Tolerance of Animals: Second Revised Edition. The National Academies Press, Washington D.C.

Anonym (2012) Hypophosphatämie. <https://de.wikipedia.org/wiki/Hypophosphatämie>, zuletzt besucht am 20.10.2019.

Anonym (2019) <https://www.lecturio.de/magazin/der-calcium-und-phosphathaushalt/>, zuletzt besucht am 20.10.2019.

Anonym (2019a) Düngemittelverordnung vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482), die zuletzt durch Artikel 3 der Verordnung vom 26. Mai 2017 (BGBl. I S. 1305) geändert worden ist; https://www.gesetze-im-internet.de/d_mv_2012/DüMV.pdf, zuletzt besucht am 20.10.2019.

Anonym (2019b) Urananreicherungsanlage Gronau. https://de.wikipedia.org/wiki/Urananreicherungsanlage_Gronau; zuletzt besucht am 20.10.2019.

Anonym (2019c) Radon. <https://de.wikipedia.org/wiki/Radon>; zuletzt besucht 20.10.2019.

Anonym (2019d) Radonbelastung. <https://de.wikipedia.org/wiki/Radonbelastung>; zuletzt besucht 20.10.2019.

Anonym (2019e) Uran-Actinium-Reihe. https://de.wikipedia.org/wiki/Uran-Actinium-Reihe#/media/File:Aktiniova_rada.svg, zuletzt besucht 15.10.2019.

AnthroWiki (2019) Phosphor. <https://anthrowiki.at/Phosphor>, zuletzt besucht am 20.10.2019.

Apuzzo M (2018) A Push for Safer Fertilizer in Europe Carries a Whiff of Russian Intrigue. The New York Times. <https://www.nytimes.com/2018/10/21/world/europe/russia-europe-fertilizer-regulation.html>; zuletzt besucht am 09.10.2019.

Arruda-Neto J D, Likhachev V P, Nogueira G P, Araujo G W, Camargo S P, Cavalcante G T, Cestari A C, Craveiro A M, Deppman A, Ferreira J W, Garcia F, Geraldo L P, Guzman F, Helene O M, Manso M V, Martins M N, Mesa J, Oliveira M F, Perez G, Rodriguez O, Tavares M V and Vanin V R (2001) Transfer coefficient measurements of uranium to the organs of Wistar rats, as a function of the uranium content in the food, *Applied Radiation and Isotopes* 54, 947-956.

Arzuaga X, Gehlhaus M and Strong J (2015) Modes of action associated with uranium induced adverse effects in bone function and development. *Toxicology letters* 236, 123-130.

- ATSDR (1999) Toxicological profile for uranium. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp150.html>; zuletzt besucht am 20.10.2019.
- Baker A J M, Reeves R D and Hajar A S H (1994) Heavy metal accumulation and tolerance in British populations of the metallophyte *Thlaspi caerulescens* J. and C. Presl (Brassicaceae). *New Phytol.* 127, 61-68.
- Banning and Benfer M (2017) Drinking Water Uranium and Potential Health Effects in the German Federal State of Bavaria. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 14, 927; DOI: 10.3390/ijerph14080927, zuletzt besucht am: 09.10.2019.
- Barkleit A, Hennig C and Ikeda-Ohno A (2018) Interaction of Uranium (VI) with α -Amylase and Its Implication for Enzyme Activity. *Chemical. Research in Toxicology*, 31, 1032–1041 DOI: 10.1021/acs.chemrestox.8b00106, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Baumann N, Arnold T and Read D (2008) Uranium ammunition in soil. In: de Kok L J and Schnug E (eds) *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*. Backhuys, Leiden, 73-79.
- BBodSchG (1998) Bundes-Bodenschutzgesetz Gesetz vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502), das zuletzt durch Art. 3 Abs. 3 der Verordnung vom 27. September 2017 (BGBl. I S. 3465) geändert worden ist.
- Berdanier C D (2002) *Handbook of Nutrition and Food*. CRC Press, Boca Raton.
- Berk A and Zwart S (2006) The determination of digestibility of phosphorus in various feed phosphates for pigs. *Landbauforschung Völkenrode* 56, 5-10.
- Bernhard G (2005) Speciation of uranium in environmental relevant compartments. *Landbauforschung Völkenrode* 55, 139-148.

- BfR (2005) Bundesinstitut für Risikobewertung: Uran in Mineralwasser: Bei Erwachsenen geringe Mengen tolerierbar, Wasser für Säuglingsnahrung sollte uranfrei sein. Stellungnahme Nr. 024/2005 des BfR vom 13. Mai 2005. <http://www.bfr.bund.de/cms5w/sixcms/detail.php/6488> und www.bfr.bund.de/cm/208/uran_in_mineralwasser.pdf and press release from 22/2005, 30.06.2005; <http://www.bfr.bund.de/cd/6488>, zuletzt besucht am 12.10.2019.
- Biesalski H K, de Mesquita B B, Chesson A, Chytil F, Grimble R, Hermus R J J, Kohrle J, Lotan R, Norpoth K, Pastorino U and Thurnham D (1998). European consensus statement on lung cancer: Risk factors and prevention. *Ca - a cancer journal for clinicians* 48, 167- 76.
- Bigalke M, Schwab L, Rehms A, Tondo P and Flisch M (2018) Uranium in agricultural soils and drinking water wells on the Swiss Plateau. *Environmental Pollution* 233, 943-951.
- Bing D, Heyi W, Shubin J and Junge M (2011) The biodistribution of uranium in mice. *Environmental Chemistry*, 30, 1247-1252.
- BLE (2011) Informationsmaterialien über den ökologischen Landbau und zur Verarbeitung ökologischer Erzeugnisse für die Aus- und Weiterbildung im Ernährungshandwerk und in der Ernährungswirtschaft. BLE Bonn. https://www.oekolandbau.de/fileadmin/redaktion/oeko_lehrmittel/Allgemeinbildende_Schulen/Grundwissen/ewma_01_01_2011.pdf, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Bovicalc (2019) Phosphormangel. <https://www.bovicalc.de/phosphormangel.aspx>, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Bundesanzeiger (2004) Gemeinsame Förderinitiative des BMBF und des BMU Kreislaufwirtschaft für Pflanzennährstoffe, insbesondere Phosphor, Nr.203,,223 - 273.
- Busby C and Schnug E (2008) Advanced biochemical and biophysical aspects of uranium contamination. In: *Loads and fate of fertilizer derived uranium*. De Kok L J and Schnug E (Eds), Backhys, Leiden, The Netherlands 11-22.

- Butnik A S and Ischenko G S (1989) Effect of mineral and organic fertilizers on uptake of uranium and thorium by cotton and wheat. *Agrokhimiya* 11, 80-84.
- Buzzer (2017) Synopse aller Änderungen der DüMV am 21.04.2017.
<https://www.buzer.de/gesetz/10396/v204830-2017-04-21.htm>, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Calabrese E and Baldwin L A (2002) Defining hormesis. *Hum Exp Toxicol* 21, 91-97.
- Camalier C E, Young M R, Bobe G, Perella C M, Colburn N H and Beck Jr. G R (2010) Elevated phosphate activates N-ras and promotes cell transformation and skin tumorigenesis. *Cancer Prev Res (Phila)*. 3: 359-70. doi: 10.1158/1940-6207.CAPR-09-0068, zuletzt besucht am 14.10.2019.
- Cattell R B (1966) The scree test for the number of factors. *Multivariate Behavioral Research* 1, 245–276.
- Chang P C, Kim K W, Yoshida S and Kim S Y (2005) Uranium accumulation of crop plants enhanced by citric acid. *Environmental geochemistry and health* 27, 529-538, DOI: 10.1007/s10653-005-8013-5, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Chemie-Master (2019) "Periodensystem". www.chemie-master.de/pse/pse.xls; zuletzt besucht am 20.10. 2019.
- Chen B, Zhu Y G, Zhang X and Jakobsen I (2005) The influence of mycorrhizha on uranium and phosphorus uptake by barley plants from a field-contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 12, 325-331.
- Chevari S and Likhner D (1968) Complex Formation of Natural Uranium in Blood Med. *Radiol.* 13, 53-57.
- Cooke A (2017) Dietary Food-Additive Phosphate and Human Health Outcomes *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* 16, 906-1021.

- Corbridge D E C (2013) Phosphorus: chemistry, biochemistry and technology. CRC Press, Boca Raton, 6th edition. ISBN 978-1-4398-4088-7.
- De Kok L J and Schnug E (2008) Loads and fate of fertilizer-derived uranium, Margraf Publishers Scientific Books, Weikersheim, ISBN: 979-90-5782-193-6.
- De Kok L J and Schnug E (2016) Phosphorus in Agriculture: 100 % Zero, Springer Berlin, ISBN: 978-94-017-7611-0. DOI:10.1007/978-94-017-7612-7_2, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- Destatis (2018) Produzierendes Gewerbe Düngemittelversorgung. Wirtschaftsjahr 2017/2018. Fachserie 4 Reihe 8.2. Statistisches Bundesamt (Destatis).
- Deuka (2019) Nährstofflexikon. https://www.deutsche-tiernahrung.de/open/brand_id/3/action/glossary%3Blist/menu/8/letter/P/M/R2WZ2w , zuletzt besucht am 09.10.2019.
- DF (2018) Phosphate - Gefährlicher Zusatzstoff in Döner, Bratwurst und Cola? https://www.deutschlandfunk.de/phosphate-gefaehrlicher-zusatzstoff-in-doener-bratwurst-und.697.de.html?dram:article_id=430070, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- DGIP (2017) Directorate General for internal Policies – Policy Department A: Economic and Scientific Policy Smolders E. Scientific aspects underlying the regulatory framework in the area of fertilisers – state of play and future reforms. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/04a20719-fff0-11e6-8a35-01aa75ed71a1/language-en>, zuletzt besucht am 25.10.2019.
- Dhingra R, Sullivan L M, Fox C S, Wang T J, D'Agostino R B, Gaziano J M and Vasan R S (2007) Relations of serum phosphorus and calcium levels to the incidence of cardiovascular disease in the community. Arch Intern Med. 167, 879-85.

- Dhingra R, Giona P, Benjamin E J, Wang T J, Aragam J, D'Agostino R B, Kannel W B and Vasan R S (2010). Relations of serum phosphorus levels to echo-cardiographic left ventricular mass and incidence of heart failure in the community. *Eur. J. Heart Fail.* 12, 812-818.
- Dienemann C und Utermann J (2012) Uran in Boden und Wasser. Umweltbundesamt, Texte Nr. 37/2012, Dessau-Roßlau. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4336.pdf>, zuletzt besucht am 14.10.2019.
- Dieter H H (2000) Toxikologische Bewertung von Radium bzw. Uran in Trink- und Mineralwasser. Umweltmedizinischer Informationsdienst 2, 19. <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/pdfs/umid0200.pdf>, zuletzt besucht am 23.10.2019.
- Di Lella L A, Nannoni F, Protano G and Riccobono F (2005) Uranium contents and $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ atom ratios in soil and earthworms in western Kosovo after the 1999 war. *Science of The Total Environment* 337, 109-118.
- Dittrich B and Klose R (2008) Schwermetalle in Düngemitteln. Schriftenreihe der Sächsischen Landesanstalt für Landwirtschaft. Heft 3.
- Dobrzanski Z, Pogoda-Sewerniak K, Dragan S, Korniewicz D, Hoffmann K and Korniewicz A (2010) Effect of various feed phosphates on biochemical indices of blood and mineral composition of bones in finishing pigs. *Acta Vet. Brno* 79, 355-361.
- Doll R and Peto R (1981) The causes of cancer: quantitative estimates of avoidable risks of cancer in the United States today. *J Natl Cancer Inst.* 66, 1191-1308.
- Durakovia A (1999) Medical Effects of Internal Contamination with Uranium. *Croatian Medical Journal* 40, 49-66.
- Dushenkov S, Vasudev D, Kapulnik Y, Gleba D, Fleisher D and Ting K C E (1997) Removal of uranium from water using terrestrial plants. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3468-3474.

- Ebbs S D, Brady D J and Kochian L V (1998) Role of uranium speciation in the uptake and translocation of uranium by plants. *Journal of Experimental Botany* 49, 1183– 1190.
- EC No 1831/2003 2012 European Union Register of Feed Additives pursuant to Regulation (EC) 1831/2003, released 26.10.2012.
- EFSA (2009) European Food Safety Authority - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain on a Request from German Federal Institute for Risk Assessment (BfR) on uranium in food stuff, in particular mineral water. In: *The EFSA J.* 1018, 1-59.
- EFSA (2013) Assessment of one published review on health risks associated with phosphate additives in food. <https://www.efsa.europa.eu/de/efsajournal/pub/3444>, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- EFSA (2019) EFSA veröffentlicht neue Empfehlungen zu Phosphaten. <https://www.efsa.europa.eu/de/press/news/190612>, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- El-Ramady H (2008) A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil/plant environment. PhD thesis, Technical University Braunschweig, Germany.
- Emsbo P, McLaughlin P, Breit G N, du Bray E A and Koenig E (2015) Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? *Gondwana Research* 27, 776-785.
- Engelhard (2019) Wie viel Phosphor braucht die Hochleistungskuh? Proteinmarkt Phosphor - _Hochleistungskuh-WEB.pdf, https://www.proteinmarkt.de/fileadmin/user_upload/Fachartikel/Fachartikel_, zuletzt besucht an 10.10.2019.
- ENVIRHOM (2005) Bioaccumulation of radionuclides in situations of chronic exposure of ecosystems and members of the public. Progress Report No 2. Report DRPH 2005-07 France. Fontenay aux Roses: IRSN.

EU (2012) EU Nr. 231/2012 Der Kommission vom 9. März 2012 mit Spezifikationen für die in den Anhängen II und III der Verordnung (EG) Nr. 1333/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates aufgeführten Lebensmittelzusatzstoffe.

EU (2013) EU-Verordnung Ökologischer Landbau. https://www.umwelt.nrw.de/fileadmin/redaktion/Broschueren/broschuere_eu-verordnung_oekolandbau_06_2013.pdf, zuletzt besucht 09.10.2019.

EU (2019) European Union Register of Feed Additives pursuant to Regulation (EC) No 1831/2003 Annex II: List of additives subject to the provisions of Art. 10 § 2 of Reg. (EC) No 1831/2003 for which no application for reevaluation was submitted before the deadline of 8 November 2010. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/animal-feed-eu-reg-comm_register_feed_additives_1831-03_annex2.pdf, zuletzt besucht 09.10.2019.

Eversberg I (2014) Phosphat und Wasserzusätze in Geflügelerzeugnissen. www.ua-bw.de/pub/beitrag.asp?subid=4&Thema_ID=2&ID=1900&lang=DE&Pdf=No, zuletzt besucht am 14.10.2019.

Fairlie I (2005) Uncertainties in doses and risks from internal radiation. *Medicine Conflict Survival* 21, 111-126.

Fellows R J, Ainsworth C C, Driver C J and Cataldo D A (1998) Dynamics and transformations of radionuclides in soils and ecosystem health. *Soil Chemistry and Ecosystem Health*. Soil Science Society of America. Special Publication 52, 85-112.

Finck A (1978) *Pflanzenernaehrung in Stichworten*. Hirt Verlag, Kiel.

Fisenne I M, Perry P M and Harley N H (1988) Uranium in humans. *Radiation Protection Dosimetry* 24: 127-131.

- Floege J (2012) Wie gefährlich ist Phosphat in der Nahrung? Vortrag 20te Aachener Diätetik Fortbildung, 15.09.2012. https://www.vfed.de/media/medien/09_15_2012_diaetetik_tagung_phosphat_und_nahrung_78369.pdf, zuletzt besucht am 14.10.2019.
- Foley R N, Collins A J, Herzog C A, Ishani A and Kalra P A. (2009) Serum phosphorus levels associate with coronary atherosclerosis in young adults. *J Am Soc Nephrol.*, 20: 397-404.
- Foulkes E C (1990) The Concept of Critical Levels of Toxic Heavy Metals in Target Tissues. *Toxicology* 20, 327 – 339.
- Francis C W (1993) Uranium removal from soils. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/26/026/26026555.pdf, zuletzt besucht am 14.10.2019.
- Frede H G (2003) P-Bilanz Deutschlands. Institut für Landschaftsökologie und Ressourcenmanagement, Universität Giessen. Informationstag zur P-Düngung 27. November 2003, FAL Braunschweig, http://boden-fruchtbarkeit.de/wp-content/uploads/Phosphor03_P-Bilanz-Deutschlands_Hans-Georg1-Frede.pdf, zuletzt besucht 09.10.2019.
- Gaensslen H und Schubö W (1976) Einfache und komplexe statistische Analyse. Verlag Ernst Reinhardt, München, Basel.
- Gofman J W (1996) Radiation-induced cancer from low-dose exposure: an independent analysis. San Francisco: Committee for Nuclear Responsibility.
- Günther A, Bernhard G, Geipel G, Reich T, Roßberg A and Nitsche H (2003) Uranium speciation in plants. *Radiochem. Acta* 91, 319-328.
- Gutiérrez O M, Isakova T, Enfield G and Wolf M (2011) Impact of Poverty on Serum Phosphate Concentrations in the Third National Health and Nutrition Examination Survey. *J Ren Nutr.* 21, 140–148, doi: 10.1053/j.jrn.2010.03.001, zuletzt besucht am 23.10.2019.

- Hamid W J (2012) Uranyl nitrate induces histological changes in the kidney. *Int. J. Engineering Technology IJET-IJENS* 12, 9-13.
- Haneklaus S (1989) Strontiumgehalte in Pflanzen und Böden Schleswig-Holsteins und Bewertung von Düngungsmaßnahmen zur Verminderung der Strontiumaufnahme von Kulturpflanzen. PhD, University, Kiel, Germany.
- Haneklaus S, Knudsen L and Schnug E (1998) Minimum factors in the mineral nutrition of field grown sugar beets in northern Germany and eastern Denmark. *Aspects of Applied Biology* 52, 57-64.
- Haneklaus S and Schnug E (2001) Impact of Agro-Technical Measures on the Strontium Uptake of Agricultural Crops. *Landbauforschung Völkenrode* 51, 77-86.
- Haneklaus S, Bloem E and Schnug E (2006a) Sulphur interactions in crop ecosystems. In: Hawkesford M J, De Kok L J (eds.) *Sulfur in plants – an ecological perspective*. Springer: Dordrecht, 17-58.
- Haneklaus S, Bloem E, Schnug E, De Kok L and Stulen I (2006b) Sulphur. In: Barker A V, Pilbeam D J (eds.) *Handbook of Plant Nutrition*. Boca Raton: CRC Press, 183-238.
- Haneklaus S and Schnug E (2008) A critical evaluation of phytoextraction on uranium-contaminated agricultural soils. In: de Kok L J and Schnug E (eds) *Loads and fate of fertilizer derived uranium*. Backhuys, Leiden, 111-125.
- Haneklaus S, Bloem E and Schnug E (2008) History of sulfur deficiency in crops. In: Jez J (ed.) *Sulfur: A missing link between soils, crops and nutrition*. Chapter 17. American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, 677 South Segoe Road, Madison, WI53711, USA.
- Haneklaus S, Schnug E, Lottermoser B and Hu Z (2015) Lanthanides. *Handbook of Plant Nutrition*, Second Edition, 06/2015: 625-650, ISBN: 978-1-4398-8197-2, DOI: 10.1201/b18458-23, zuletzt besucht am 15.10.2019.

- Hara A T and Zero D T (2008) Analysis of the erosive potential of calcium-containing acidic beverages. *Europ. J. Oral Sci.* 116, 60-65.
- Hart M (2002) Disabling radiological dispersal terror. US Department of Energy Lawrence Livermore National Laboratory, Washington. UCRL-JC-150849.
- Hassoun R and Schnug E (2011) Contribution of mineral and tap water to the dietary intake of As, B, Cu, Li, Mo, Ni, Pb, U and Zn by humans. In: Merkel B and Schipek M (eds) *The new uranium mining boom*. Springer Berlin, 795-802.
- Hassoun R (2012) Eine statistische Auswertung des Beitrages von Mineral - und Leitungswasser zur Aufnahme von As, B, Cu, Li, Mo, U und Zink in der menschlichen Ernährung. PhD Thesis, Braunschweig. https://publikationsserver.tu-braunschweig.de/receive/dbbs_mods_00042027, zuletzt besucht am 10.10.2019.
- Heine K and Wiechen A (1978) Determination of concentration factors of elements in the food chain soil-plant-milk. *Milchwissenschaft*. 33, 230-232.
- Hochheimer N (2011) *Das kleine QM-Lexikon*. 2. Auflage. Wiley VCH Verlag und Co. KGaA, Weinheim.
- Hodge H C, Stannard J N and Hursh J B (1973) Uranium, plutonium, transplutonic elements. *Handbook of Experimental Pharmacology*. 36, New York, Springer.
- Homma-Takeda S, Terada Y, Nakata A, Sahoo S K, Yoshida S, Ueno S, Inoue M, Iso H, Ishikawa T, Konishi T, Imaseki H and Shimada Y (2009) Elemental imaging of kidneys of adult rats exposed to uranium acetate. *Nuclear instruments & methods in physics research section b-beam interactions with materials and atoms*. 267, 2167-2170, DOI: 10.1016/j.nimb.2009.03.082, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- Howard B J, Beresford N A, Barnett C L and Fesenko S (2009) Transfer to animals. In: *Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radiological assessments*. IAEA-TECDOC-1616, 267-307.

- Hu Z, Richter H, Sparovek G and Schnug E (2004) Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: A Review. *Journal of Plant Nutrition* 27, 183-220.
- Hu Z, Haneklaus S, Sparovek G and Schnug E (2006) Rare earth elements in soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 37, 1381-1420.
- Husson F, Sébastien L and Pagès J (2009) *Exploratory multivariate analysis by example using*. London, R. Chapman and Hall/CRC The R Series, 224 p.
https://en.wikipedia.org/wiki/Principal_component_analysis, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- Huynh T N S, Vidaud C and Hagege A (2016) Investigation of uranium interactions with calcium phosphate-binding proteins using ICP/MS and CE-ICP/MS. *Metallomics*, 8,1185-1192, DOI: 10.1039/c6mt00147e, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- IAEA (2008) Naturally occurring radioactive material (Norm V), International Atomic Energy Agency, Proceedings of an International Symposium Held in Seville, Spain, 19–22 March 2007. 534 Seiten. <https://www.iaea.org/publications/7864/naturally-occurring-radioactive-material-norm-v>, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- IAEA (2009) Quantification of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments for radiological assessments IAEA-TECDOC-1616, ISBN 978–92–0–104509–6.
- IAEA (2019) National security, rare earth elements and the thorium problem.
<https://www.youtube.com/watch?v=lxwF93wnRQo>, zuletzt besucht 11.10.2019.
- IVA (2010) Industrierverband Agrar für europaweiten Grenzwert Cadmium in phosphathaltigen Mineraldüngern. <https://www.iva.de/verband/themen-positionen/industrieverband-agrar-fuer-europaweiten-grenzwert-cadmium-phosphathaltigen-mineralduengern>; zuletzt besucht am 09.10.2019.

- Izak-Biran T, Schlesinger T, Weingarten R, Even O, Shamai Y and Israeli M (1989) Concentrations of U and Po in Animal Feed Supplements, in Poultry Meat and in Eggs. *Health Phys.* 56, 315-319.
- Jacques D, Mallants D, Simunek J and Van Genuchten M (2008). Modelling the fate of uranium from inorganic phosphorus fertilizer applications in agriculture. In: de Kok L J and Schnug E (eds) *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*. Backhuys, Leiden, 57-64.
- Kawabata Y, Yamamoto M, Aparin V, Ko S, Shiraishi K, Nagai M and Katayama Y (2006) Uranium pollution of water in the western part of Uzbekistan, In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270, 137–141.
- KBU (2012) Positionspapier der Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt Uran-Einträge in landwirtschaftliche Böden durch Düngemittel.
https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/publikationen/positionspapier_kbu_uraneintraege_in_landwirtschaftliche_boeden_durch_duengemittel_0.pdf, zuletzt besucht am 11.08.2019.
- Kenya (2014) Kenya standard: Calcium phosphates Feed Grade Specification. Public review draft KS 2577:2014. http://www.puntofocal.gov.ar/notific_otros_miembros/ken433_t.pdf, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- Khater A E, Galmed M A, Nasr M M and El-Taher A (2016) Uranium and rare earth elements in Hazm El-Jalamid phosphate, Saudi Arabia: concentrations and geochemical patterns comparison. *Environmental Earth Sciences*, 75,1261-1272, DOI: 10.1007/s12665-016-6063-x, zuletzt besucht am 23.10.2019.
- Killiches F (2013) Phosphat. Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit. [Report].- Hannover. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Zusammenarbeit/TechnZusammenarbeit/Politikberatung_SV_MER/Downloads/phosphat.pdf?__blob=publicationFile&v=4, zuletzt besucht am 20.10.2019.

- Knolle F, Birke M, Hassoun R, Jacobs F and Schnug E (2011) Uranium in German Mineral Water – Occurrence and Origins. In: Merkel B, Schipek M (eds.) The New Uranium Mining Boom. Challenge and lessons learned. Springer Berlin, 749-754.
- Knolle F (2008) Ein Beitrag zu Vorkommen und Herkunft von Uran in deutschen Mineral- und Leitungswässern. PhD thesis, TU Braunschweig, Germany.
- Kölle W (2017) Wasseranalysen - richtig beurteilt: Grundlagen, Parameter, Wassertypen, Inhaltsstoffe. John Wiley & Sons.
- Konietzka R, Dieter H H und Voss J U (2005) Vorschlag für einen gesundheitlichen Leitwert für Uran im Trinkwasser. Umweltmed Forsch Praxis 10, 133-143.
- Konietzka R (2015) Gastrointestinal absorption of uranium compounds - a review. Regul Toxicol Pharmacol. 71, 125-33. doi: 10.1016/j.yrtph.2014.08.012, zuletzt besucht am 20.10.2019.
- Kooperation Lysimeter (2018) Langjährige Untersuchungen zur P-, K-, Mg- und S-Auswaschung aus landwirtschaftlich genutzten Böden in Deutschland. Thüringer Landesanstalt für Landwirtschaft, Jena.
- Kratz S and Schnug E (2006) Rock phosphates and P fertilizers as sources of U contamination in agricultural soils. In: Merkel B J and Hasche-Berger A (eds) Uranium in the environment: mining impact and consequences. Berlin, Heidelberg, New York, 57-67.
- Kratz S, Knappe F, Schnug E and Rogasik J (2008) Uranium balances in agroecosystems. In: de Kok L J and Schnug E (eds) Loads and Fate of Fertilizer- derived Uranium. Backhuys, Leiden, 179-190.
- Kratz S, Schick J, Shwiekh R und Schnug E (2017) Abschätzung des Potentials erneuerbarer P-haltiger Rohstoffe in Deutschland zur Substitution rohphosphathaltiger Düngemittel. Journal für Kulturpflanze 66, 261–275.

- Kremser U and Schnug E (2002) Fertilizer use and protection of water bodies. Fertilization in the third millenium: fertilizer, food security and environmental protection; 12th International World Fertilizer Congress, August 3-9, 2001 Beijing, China; proceedings, 1, 16-32.
- Kumar A, Ali M, Ningthoujam R S, Gaikwad P, Kumar M, Nath B B and Pandey B N (2016) The interaction of actinide and lanthanide ions with hemoglobin and its relevance to human and environmental toxicology. *J. Hazard. Mater.* 307, 281–293.
- Lakanen E and Erviö R (1971) A comparison of eight extractants for the determination of plant available micronutrients in soil. *Acta Agr Fenn* 123, 223–232.
- Lakshmanan A R and Venkateswarlu K S (1988) Uptake of uranium by vegetables and rice. *Water Air Soil Poll.* 38, 151-155.
- Lamas M (2005) Factors affecting the availability of uranium in soils. *Landbauforschung Völkenrode*, Special Issue 278.
- Laumer J (2007) The uranium paradox: reason to favour coal-fired electricity? Or not? http://www.treehugger.com/files/2007/10/the_uranium_par_1.phphttp://www.treehugger.com/files/2007/10/the_uranium_par_1.php, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- LfULG (2008) Schriftenreihe Nichtantibiotische Zusätze im Schweinemastfutter, Heft 34/2008. <https://repository.publisso.de/resource/fri:2765195-1/data>, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- Liu F, Du K J, Fang Z, You Y, Wen G B and Lin Y W (2015) Chemical and biological insights into uranium-induced apoptosis of rat hepatic cell line. *Radiat Environ Biophys.*, 54, 207-216. doi: 10.1007/s00411-015-0588-3. zuletzt besucht am 15.10.2019.

- Lottermoser B G (2018) Valorisation of Fertilizer Production: The Challenge of Additional Resource Recovery from Phosphate Rock. 17th World Fertiliser Congress, Shenyang, Peoples R China. <https://publications.rwth-aachen.de/record/738738>, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- Luber S and Litzel N (2016) Was ist Data Mining? Big Data Insider vom 1.9.2016. <https://www.bigdata-insider.de/was-ist-data-mining-a-593421/> zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Luckey T D (1982) Physiological benefits from low levels of ionizing radiation. Health phys 43, 771–789.
- Luckey T D (1990) Radiation hormesis overview. RSO Magazine, 8, 22-41.
- Luckey T D (1991) Radiation hormesis, 306pp. CRC Press Inc.
- Markovic J and Stevovic S (2019) Radioactive isotopes in soils and their impact on plant growth. Open Intech. <https://www.intechopen.com/books/metals-in-soil-contamination-and-remediation/radioactive-isotopes-in-soils-and-their-impact-on-plant-growth>. DOI: 10.5772/intechopen.81881, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Matissek R und Steiner G (2006) Lebensmittelanalytik: Grundzüge Methoden Anwendungen. Dritte vollständig überarbeitete Auflage. Springer, Berlin.
- McDiarmid M A, Hooper F J, Sqibb K and McPhaul K (1999) The utility of spot collection for urinary uranium determinations in depleted uranium exposed Gulf War veterans. Health Physics 77, 261-264.
- McKelvey V E (1986) Phosphorus deposits: geology of sedimentary phosphates. Science 233, 4765-4796.
- Menke A, Guallar E and Cowie C C (2016) Metals in Urine and Diabetes in U.S. Adults. Diabetes 65,164–171. DOI: 10.2337/db15-0316, zuletzt besucht am 15.10.2019.

- Merkel B, Planer-Friedrich B and Wolkersdorfer C (2002) Uranium in the aquatic environment. Springer, Berlin.
- Meyer M, McLendon T, Price D, Fleckenstein J and Schnug E (2004) Uptake of munitions-derived depleted uranium by three grass species. *J. Plant Nutr.* 27, 1415-1429.
- Meyer M and McLendon T (1997) Phytotoxicity of depleted uranium on three grasses characteristic of different successional stages. *J. Environ. Qual.* 26, 748-752.
- Milgram S, Carriere M, Thiebault C, Malaval L and Gouget B (2008a) Cytotoxic and phenotypic effects of uranium and lead on osteoblastic cells are highly dependent on metal speciation. *Toxicology* 250, 62-69. DOI: 10.1016/j.tox.2008.06.003, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Milgram S, Carriere M, Thiebault C, Malaval L and Gouget B (2008b) Cellular accumulation and distribution of uranium and lead in osteoblastic cells as a function of their speciation *Toxicology* 252, 26-32. DOI: 10.1016/j.tox.2008.07.054, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Milvy P and Cothorn C R (1990) Scientific background for the development of regulations for radionuclides in drinking water. In: Cothorn C R and Rebers P (eds.), *Radon, Radium and Uranium in Drinking Water*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Mitchell N, Pérez-Sánchez D and Thorne M C (2013) A review of the behaviour of U-238 series radionuclides in soils and plants. *Journal of Radiological Protection* 33, 17–48.
- Mitrovic´ B, Vitorovic´ G, Jovanovic´ M, Lazarevic´-Macanovic´ M, Andric´ V, Stojanovic´ M, Dakovic´ A and Vitorovic´ D (2014) Uranium distribution in broiler organs and possibilities for protection. *Radiat Environ Biophys* 53,151–157.
- Mitrovic´ B, Jovanovic´ M, Lazarevic´-Macanovic´ M, Janac´kovic´ D, Krstic´ N, Stojanovic´ M and Mirilovic´ M (2015) Efficiency of sepiolite in broilers diet as uranium adsorbent, *Radiat Environ Biophys* 54, 217-224.

- Moniakowska A, Dzierwanowska A and Strumińska-Parulska D (2019) On uranium ^{234}U and ^{238}U radionuclides in calcium and magnesium supplements and the potential effective radiation dose assessment to the consumers, Food Additives & Contaminants: Part B, DOI: 10.1080/19393210.2019.1588388, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Moore O (2018) EU, Provisional Agreement on Cadmium Limit of 60 mg/kg Agreed Agricultural and Rural Convention – ARC2020, <http://www.arc2020.eu/tag/fertilizer/>, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- Muller D, Houpert P, Cambar J and Henge-Napoli M H (2006) Role of the sodium-dependent phosphate co-transporters and of the phosphate complexes of uranyl in the cytotoxicity of uranium in LLC-PK1 cells. Toxicology Appl. Pharmacology 214, 166-177.
- Murf A H (2008) Studie über den Phosphatgehalt im Kochschicken- Einfluss des Ausgangsmaterials und der Technologie, Dissertation Ludwig-Maximilians-Universität München.
- Nash W P (1984) Phosphate minerals in terrestrial igneous and metamorphic rocks. In: Nriagu J O and Moore P B (eds) Phosphate Minerals. Springer, Berlin, 215-241.
- NDR (2014) Gefährliche Phosphate. <https://www.ndr.de/ratgeber/gesundheit/Gefaehrliche-Phosphate-in-Lebensmitteln,phosphat101.html>, zuletzt besucht am 15.08.2019.
- Neumann S (2017) Phosphor: wichtig für die Knochen. <https://utopia.de/ratgeber/phosphor-phosphormangel/>, zuletzt besucht am 15.10.2019.
- O'Callaghan J W (2012) Rare earth minerals and the geochemistry and implications of their respective uranium and thorium contents. Dissertation, Camborne School of Mines, University of Exeter, Cornwall Campus, Tremough, Penryn, Cornwall, TR10 9EZ; https://www.researchgate.net/publication/264647626_Rare_earth_minerals_and_the_geochemistry_and_implications_of_their_respective_uranium_and_thorium_contents/link/53ea1a5e0cf28f342f417f65/download; zuletzt besucht 16.10.2019.

OECD (2019) Nutrient balance (indicator). doi: 10.1787/82add6a9-en, zuletzt besucht am 15.10.2019.

Ohnishi M and Razzaque M S (2010) Dietary and genetic evidence for phosphate toxicity accelerating mammalian aging. *FASEB J.* 24, 3562-3571.

Ökolandbau (2018) Zahlen zum Ökolandbau in Deutschland.

<https://www.oekolandbau.de/landwirtschaft/biomarkt/oekoflaeche-und-oekobetriebe-in-deutschland/>, zuletzt besucht am 13.10.2019.

Pang Y, Jones M R, Tellez-Plaza M, Guallar E, Vaidya D, Post W S, Kaufman J D, Delaney J A and Navas-Acien A (2016) Association of Geography and Ambient Air Pollution with Urine Metal Concentrations in Six US Cities: The Multi-Ethnic Study of Atherosclerosis. *Int J Environ Res Public Health.* 13, DOI: 10.3390/ijerph13030324, zuletzt besucht am 20.10.2019.

Pereira F and Bilal E (2012) Phosphoric acid extraction and rare earth recovery from apatites of the Brazilian phosphatic ores. *Romanian Journal of Mineral Deposits, Bucharest: Geological Institute of Romania* 85, 49-52. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00788958/file/EB-RJMD-85-2-49.pdf>, zuletzt besucht am 02.10.2019.

Poulsen H D (2007) Phosphorus availability in feed phosphates determined by regression. *Livestock Science* 109, 247-250.

Prayon (2019) A worldwide leader in phosphate chemistry.

<http://www.prayon.com/en/prayon-group/the-group/prayon-in-the-world.php>; zuletzt besucht am 15.10.2019.

Prayon (2019 a) Food Applications. <http://www.prayon.com/en/our-activities/products/food-applications.php>; zuletzt besucht am 15.10.2019.

Prayon (2019 b) Food Phosphates - Questions and Answers.

www.prayon.com/media/pdf/foodphosphates.pdf, zuletzt besucht am 15.10.2019.

PTB (2019) Freigrenzen nach der Strahlenschutzverordnung.

<https://www.ptb.de/cms/ptb/fachabteilungen/abt6/fb-61/611-aktivitaetseinheit/katalog-aktivitaetsnormale/freigrenzentabelle.html>, und

https://www.bmu.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Strahlenschutz/aequival-massakt_v2013-07_bf.pdf; zuletzt besucht 23.03.2019.

Radioactivethings (2019) Early atomic area artifacts. <http://www.radioactivethings.com/early-atomic-era-artifacts.html>; zuletzt besucht 09.10.2019.

Raman P, Patino L C and Nair M G (2004) Evaluation of Metal and Microbial Contamination in Botanical Supplements. *J. Agric. Food Chem.* 52, 7822-7827.

Read D, Black S, Beddow H, Truenman E, Arnold T and Baumann N (2008). The fate of uranium in phosphate-rich soils. In: de Kok L J and Schnug E (eds) *Loads and Fate of Fertilizer-derived Uranium*. Backhuys, Leiden, 65-71.

Reid D F and Sackett W M (1977) Uranium and radium in livestock feed supplements. *Health Physics* 32, 535-540.

Rindlisbacher S (2012) Phosphate in Lebensmitteln – Risiko für die Gesundheit. *Salo* 9, 12-13.

Ritz E, Hahn K, Ketteler M, Kuhlmann MK and Mann J (2012) Phosphate additives in food – a health risk. *Dtsch. Ärztebl. Int* 109, 49-55.

Rivas M C (2005) Interactions between soil uranium contamination and fertilization with N, P and S on the uranium content and uptake of corn, sunflower and beans, and soil microbiological parameters. *FAL Agric. Res. Sonderheft* 287, 108.

Robertson D E, Cataldo D A, Napier B A, Krupka K M and Sasser L B (2003) Literature Review and Assessment of Plant and Animal Transfer Factors Used in Performance Assessment Modeling. Pacific Northwest National Laboratory Richland, WA 99352-2003. NUREG/CR-6825, PNNL-1432.1.

- Rogasik J, Kratz S and Schnug E (2008) U in soils of German long-term fertilizer trials. In: De Kok L J, Schnug E, Loads and fate of fertilizer-derived uranium. Backhuys Publ. Leiden, 135-146.
- Rohstoffmärkte (2019) Cadmium. <http://www.asse.at/Politik/Rohstoffmaerkte/rohstoffe.htm>, zuletzt besucht am 02.10.2019.
- Rojas E, Herrera L A, Poirier L A and Ostrosky-Wegman P (1999). Are metals dietary carcinogens? *Mutat Res* 443,157-181.
- Rossberg A, Abe T, Okuwaki K, Barkleit A, Fukuzawa K, Nakano T, Mochizuki Y and Tsushima S (2019) Destabilization of DNA through interstrand crosslinking by UO₂²⁺. *Chemical Communications* 55, 2015-2018, DOI: 10.1039/c8cc09329f, zuletzt besucht 16.10.2019.
- Royal Society (2001) The Health hazards of depleted uranium munitions. Part I London: The Royal Society.
- Sattouf M (2007) Identifying the origin of rock phosphates and phosphorus fertilisers using isotope ratio techniques and heavy metal patterns. Diss. TU-Braunschweig: <http://www.digibib.tu-bs.de/?docid=00021294>, zuletzt besucht am 16.10.2019.
- Sattouf M, Kratz S, Diemer K, Rienitz O, Fleckenstein J, Schiel D and Schnug E (2007) Identifying the origin of rock phosphates and phosphorus fertilizers through high-precision measurement of the Strontium isotopes ⁸⁷Sr and ⁸⁶Sr. *Landbauforschung Völkenrode* 57, 1-13.
- Schick J, Kratz S, Adam C, Hermann L, Kley G and Schnug E (2008) Agronomic potential of P-fertilisers made from sewage sludge ashes - The EU-project Susan. *Eurosoil 2008 - soils and their implications on health*, 08/2008.

Schimmack W, Gerstmann U, Oeh U, Schultz W and Schramel P (2005) Leaching of depleted uranium in soil as determined by column experiments. *Radiat Environ Biophys* 44, 183–191.

Schipper W (2019) Thermischer Aufschluß von Aschen zur Phosphor-Rückgewinnung: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/dokumente/schipper_wsconsulting_thermischeraufschluss.pdf, zuletzt besucht 17.08.2019.

Schmidt P (2019) Statistische Formelsammlung. Hochschule Bremen, [schmidt-bremen.de/mgm/Formulary.doc](https://www.hochschule-bremen.de/mgm/Formulary.doc), zuletzt besucht am 16.10.2019.

Schnug E (1978) Die Ausnutzung von Düngernährstoffen und die Bedeutung des Ausnutungsgrades für die Höhe der Düngung. Diplomarbeit am Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Landwirtschaftlichen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. https://www.researchgate.net/publication/284593915_Die_Ausnutzung_von_Dungernahrstoffen_und_die_Bedeutung_des_Ausnutungsgrades_fur_die_Hohe_der_Dungung_Diplomarbeit_am_Institut_fur_Pflanzenernahrung_und_Bodenkunde_der_Landwirtschaftlichen_Fakultat_de , zuletzt besucht am 15.10.2019.

Schnug E (1985a) Multivariate statistische Verfahren als Hilfsmittel zur Auswertung mehrfaktorieller Düngungsversuche am Beispiel der Faktorenanalyse. *VDLUFA Schriftenreihe* 16, 615-623. https://www.researchgate.net/publication/282846048_Multivariate_statistische_Verfahren_als_Hilfsmittel_zur_Auswertung_mehrfaktorieller_Dungungsversuche_am_Beiispiel_der_Faktorenanalyse_VDLUFA_Schriftenreihe_16; zuletzt besucht 16.10.2019.

Schnug E (1985b) Praktikum der Pflanzenernährung. https://www.researchgate.net/publication/301788224_Praktikum_der_Pflanzenernahrung, zuletzt besucht am 18.10.2019.

- Schnug E and Haneklaus S (1996) A rapid method for the indirect determination of the clay content by X-ray fluorescence spectroscopic analysis of rubidium in soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis. 27, 1707-1719., DOI: 10.1080/00103629609369664, zuletzt besucht am 10.10.2019.
- Schnug E, Rogasik J und Haneklaus S (2003) Quantitative und qualitative Anforderungen der deutschen Landwirtschaft an Phosphor für die Düngung. Symposium „Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser und Abfall – 6.-7.2.2003 Umweltbundesamt (UBA), Berlin, Germany, At Berlin, Germany. https://www.researchgate.net/publication/283355361_Quantitative_und_qualitative_Anforderungen_der_deutschen_Landwirtschaft_an_Phosphor_fur_die_Dungung, zuletzt besucht am 16.10.2019.
- Schnug E, Steckel H and Haneklaus S (2005) Contribution of uranium in drinking waters to the daily uranium intake of humans - A case study from Northern Germany. Landbauforschung Völkenrode, 55, 227-236.
- Schnug E und Lindemann I (2006) Verringerung der Uranbelastungen durch bewußtes Konsumverhalten bei Trinkwässern. Strahlentelex 476, 4-5. http://www.strahlentelex.de/Stx_06_476_S04-05.pdf; zuletzt besucht 09.10.2019.
- Schnug E, Schroetter S and Thun M (2007) Effect of biodynamic soil additives on the uranium uptake by plants. Proc. 16th International Symposium of the International Scientific Centre of Fertilizers (CIEC), 16 - 19 September 2007, At Ghent, Belgium, https://www.researchgate.net/publication/283341502_Effect_of_biodynamic_soil_additives_on_the_uranium_uptake_by_plants, zuletzt besucht am 11.08.2019.
- Schnug E and Haneklaus S. (2008a) Dispersion of uranium in the environment by fertilization. In: Merkel B.J., Hasche-Berger A. (eds) Uranium, Mining and Hydrogeology. Springer, Berlin, Heidelberg. https://www.researchgate.net/publication/225838930_Dispersion_of_uranium_in_the_environment_by_fertilization, zuletzt besucht am 18.10.2019.

Schnug E and Haneklaus S (2008b) Evaluation of the Relative Significance of Sulfur and Other Essential Mineral Elements in Oilseed Rape, Cereals, and Sugar Beet Production. In: Sulfur: A Missing Link Between Soils, Crops, and Nutrition. B. Crops and Sulfur. J Jez (Ed), CSSA-ASA-SSSA, 219-233.

Schnug E und Haneklaus S (2008c) Uran in Düngemitteln, Sachstandsbericht für die 138. Sitzung des Wissenschaftlichen Beirats für Düngemittelfragen beim BMELV. https://www.researchgate.net/publication/282847331_Uran_in_Düngemitteln_Sachstandsbericht_für_die_138_Sitzung_des_Wissenschaftlichen_Beirats_für_Düngemittelfragen_beim_BMELV, zuletzt besucht am 16.10.2019.

Schnug E (2012) Uran in Phosphor-Düngemitteln und dessen Verbleib in der Umwelt. Strahlentelex 612-613, 3-10.

Schnug E and Haneklaus N (2015) Uranium in phosphate fertilizers – review and outlook. In: Merkel B, Arab A (eds) Uranium – Past and Future Challenges 123-130, Springer Berlin. DOI: 10.1007/978-3-319-11059-2_14, zuletzt geprüft am 18.10.2019.

Schnug E and Haneklaus S (2016) The Enigma of Fertilizer Phosphorus Utilization. Phosphorus in Agriculture: 100 % Zero, 07/2016: pages 7-26, ISBN: 978-94-017-7611-0, DOI:10.1007/978-94-017-7612-7_2, zuletzt besucht am 16.10.2019.

Schnug E, Haneklaus S, Knolle F, Hundhausen U, Jacobs F und Birke M (2017) Elementzusammensetzung deutscher Brunnenwässer: Teil 4 - Bedeutung der Hauptkomponenten. Journal für Kulturpflanzen. 69. 418-424. DOI: 10.1399/JFK.2017.12.04, zuletzt besucht am 16.10.2019.

Schnug E (2019) persönliche Mitteilung zur Düngemittelverordnung.

Schnug E, Kratz S und Schick J (2019a) Phosphor, alles nur eine Frage der Verfügbarkeit. In: BMEL "Boden" vom 06.08.19. https://www.bmel.de/DE/Landwirtschaft/Pflanzenbau/Boden/_Texte/Boden.html?docId=6871966, zuletzt besucht am 16.10.2019.

- Schnug E, Hassoun R, Holzhausen K, Jacobs F and Haneklaus S H (2019b) Contribution of Mineral and Tap Water to the Dietary Intake of As, B, Ca, Ce, Cu, F, La, Li, Mo, Ni, P, Pb, Sr, U and Zn by Humans. Bottled and Packaged Water 1st Edition Volume 4: The Science of Beverages, 1st Edition 02/2019, Elsevier., ISBN: 9780128152720, DOI:10.1016/B978-0-12-815272-0.00010-6, zuletzt besucht am 16.10.2019.
- Schroetter S, Rivas M, Lamas M, Schnug E und Fleckenstein J (2005) Einfluss von Parametern der Bodenfruchtbarkeit und Düngung auf den Uran-Transfer Boden-Pflanze. Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 258, 25-26.
- Schuchard-Fischer C, Backhaus K, Humme U, Lohrberg W, Plinke W und Schreiner W (1982) Multivariate Analysenmethoden. Springer, Berlin.
- Schüller H (1969) Die CAL-Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Böden. Z. Pflanzenern Bodenkd. 123, 48-63; <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jpln.19691230106>, zuletzt besucht am 16.10.2019.
- Setzer S (2013) Untersuchungen zum Verhalten von Uran im System Boden/Pflanze unter besonderer Berücksichtigung des Uran-Eintrags durch mineralische Phosphordünger. Diss. Fb 09: Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und Umweltmanagement“, Justus-Liebig-Universität Gießen. http://geb.uni-giessen.de/geb/volltexte/2014/10907/pdf/SetzerSascha_2014_03_28.pdf, zuletzt besucht am 20.10.2019.
- Shahandeh H and Hossner L R (2002) Enhancement of uranium phytoaccumulation from contaminated soils. Soil Sci. 167, 269-280.
- Sheppard S C and Evenden W G (1988) Critical compilation and review of plant-soil concentration ratios for uranium, thorium and lead. J. Environ. Radioactivity 8, 255-285.

- Sheppard S C, Long J M and Sanipelli B (2010) Verification of radionuclide transfer factors to domestic-animal food products, using indigenous elements and with emphasis on iodine, In: Journal of Environmental Radioactivity 101, 895-901.
- Sherman R A and Mehta O (2009) Phosphorus and potassium content of enhanced meat and poultry products: implications for patients who receive dialysis. CJASN, 4, 1370-1373.
- Siegl (2019) Rechtsgrundlagen für die Beurteilung von Schwermetallen.
https://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/chemie/schwermetalle/rechtsgrundlagen_schwermetalle.htm, zuletzt besucht am 16.10.2019.
- Smidt G A (2011) Mobility of fertiliser-derived uranium in arable soils and its contribution to uranium concentrations in groundwater and tap water. Diss. School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen. <https://d-nb.info/1035267578/34>, zuletzt besucht am 22.10.2019.
- Smidt G A, Landes F C, Machado de Carvalho L, Koschinsky A and Schnug E (2012) Cadmium and Uranium in German and Brazilian Phosphorous Fertilizers. The New Uranium Mining Boom 01/2012, 167-175, Springer Berlin, DOI:10.1007/978-3-642-22122-4_20, zuletzt besucht am 16.10.2019.
- Solan (2019) Monocalciumphosphat. <https://www.solan.at/de/produkte/rohstoffe/produktdetailseite/produkt.monocalciumphosphat-mcp.html>, zuletzt besucht am 15.08.2019.
- Spencer H, Osis D and Isabel M (1990) Measured intake and excretion patterns of naturally occurring ²³⁴U, ²³⁸U, and calcium in humans. Radiation Res. 124, 90-95.
- SPSS (2017) <https://en.wikipedia.org/wiki/SPSS> (zuletzt besucht am 16.10.2019).
- Stebbing A R D (1982) Hormesis – the stimulation of growth by low levels of inhibitors. The Science of the Total Environment, 22, 213-234.

- Steiner R (1924) Geisteswissenschaftliche Grundlagen zum Gedeihen der Landwirtschaft: Landwirtschaftlicher Kursus, Koberwitz 1924. Rudolf Steiner Verlag, Basel.
- Sullivan M F, Ruemmler P S, Ryan J L and Buschbom R L (1986) Influence of oxidizing or reducing agents on gastrointestinal absorption of U, Pu, Am, Cm and Pm by rats. *Health Phys.* 50, 223-232.
- Sun Y, Amelung W, Wu B, Haneklaus S, Maekawa M, Lücke A, Schnug E and Bol R (2019) Co-evolution of uranium concentration and oxygen stable isotope in phosphate rocks. *Environmental Science & Technology* (submitted).
- Tang X and McBride M B (2018) Phytotoxicity and microbial respiration of Ni-spiked soils after field aging for 12 yr. *Environmental Toxicology and Chemistry* 37, 1933-1939.
- Ulrich A (2013) Peak Phosphorus: Opportunity in the making Exploring global phosphorus management and stewardship for a sustainable future. ETH Zürich
<https://www.research-collection.ethz.ch/handle/20.500.11850/75421>, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Ulrich A (2019) Cadmium governance in Europe's phosphate fertilizers: Not so fast? *Sci. Total Environm.*, 650, 541-545.
- Ulrich A, Schnug E, Prasser E and Frossard F (2014) Uranium endowments in phosphate rock *Sci. Total Environ.*, 478, 226-234.
- Uribarri J (2007) Phosphorus homeostasis in normal health and in chronic kidney disease patients with special emphasis on dietary phosphorus intake. *Semin. Dial.* 20, 295-301.
- U.S. Health Dept. (2013) Toxicological profile for uranium, U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Diseases Registry.

- U.S. EPA (2000) Radionuclides Notice of Data Availability. Technical Support Document. USEPA Office of Ground Water and Drinking Water in collaboration with USEPA Office of Indoor Air and Radiation, United States Geological Survey.
- Utermann J and Fuchs M (2008) Uranium content in German soils. In: De Kok L. J., Schnug E.: Loads and fate of fertilizer-derived uranium, 2008 Backhuys, Leiden, 33-47.
- Van Dijk D and Houba V G J (1999) Wageningen Evaluating Programmes for Analytical Laboratories (WEPAL). *Arh hig rada toksikol* 50, 31–36.
- Van Kauwenbergh S (1997) Cadmium and other minor elements in world resources of phosphate rock Proceedings, The Fertilizer Society 1997.
- Van Norden O (2015) Entwicklung einer Systematik zur Quantifizierung der Kritikalität von Industriemineralen unter besonderer Berücksichtigung von Phosphat. Dissertation RWTH Aachen.
- Vicente-Vicente L, Quiros Y, Pérez-Barriocanal F, López-Novoa J M, López-Hernández F J and Morales A I (2010) Nephrotoxicity of Uranium: Pathophysical, Diagnostic and Therapeutic Perspectives. *Toxicological Sciences* 118, 324-347.
<https://academic.oup.com/toxsci/article/118/2/324/1648537>, zuletzt besucht am 14.10.2019.
- Vilofoss (2019) Themen zur Tierernährung. <https://www.vilofoss.com/de/Unser-Wissen/Vortragsreihe>, zuletzt besucht am 19.08.2019.
- WB (2011) Neue Schadstoffregelungen für Düngemittel, Bodenhilfsstoffe, Kultursubstrate und Pflanzenhilfsmittel (überreicht am 21. Februar 2011). BMEL Bonn
https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Ministerium/Beiraete/Duengungsfragen/Schadstoffregelungen.pdf?__blob=publicationFile, zuletzt besucht am 16.10.2019.

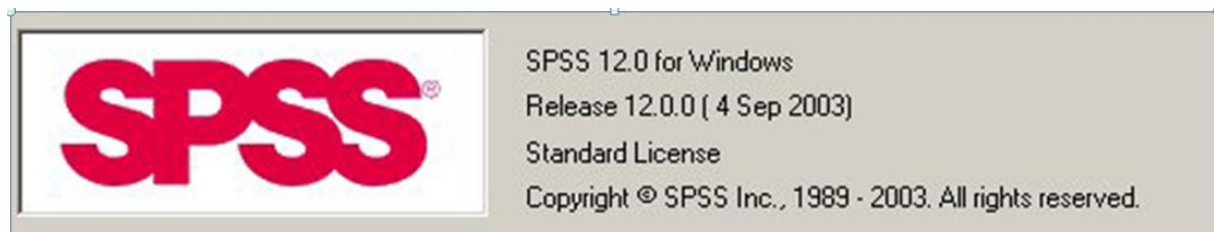
- Weiner M L, Salminen W F, Larson P R, Barter R A, Kranetz J L and Simon G S (2001) Toxicological review of inorganic phosphates Food and Chemical Toxicology 39, 759–786.
- Weir E (2004) Uranium in drinking water, naturally. CMA, J, 170, 951–952.
<http://europepmc.org/articles/pmc359425>, zuletzt besucht am 09.10.2019.
- Welte U (2017) Die Uranserie - Actinide in der Homöopathie. Verlag Narayana ISBN-10: 3955821323.
- Wetterkontor (2019) Monats- und Jahreswerte für Deutschland.
<https://www.wetterkontor.de/de/wetter/deutschland/monatswerte.asp?y=2018>, zuletzt besucht 01.09.2019.
- WHO - World Health Organization (1996) Guidelines for Drinking-water Quality. Second Edition, Vol 2, Health criteria and other supporting information, Geneva.
- WHO - World Health Organization (2004a) Guidelines for Drinking-water Quality. Third Edition, Vol 1 Recommendations, Geneva. <http://libdoc.who.int/publications/2004/9241546387.pdf>, zuletzt besucht am 16.10.2019.
- WHO - World Health Organization (2004b) Uranium in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, Geneva. http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/uranium.pdf, zuletzt besucht am 16.10.2019.
- WHO - World Health Organization (2011) Uranium in Drinking-water. Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking - Water Quality.
- Wikipedia (2019) Feed phosphates. https://en.wikipedia.org/wiki/Feed_phosphates, zuletzt besucht am 25.08.2019.

- Winderlich R (1929) Friedrich Wöhler. In: Günther Bugge: Das Buch der großen Chemiker, Weinheim.
- Wirth E (1980) Literaturstudie zur Problematik des Transfers langlebiger Radionuklide aus dem Boden in die Pflanze. S.T.H. Berichte 1.
- Wu W M, Carley J, Green S J, Luo J, Kelly S D, van Nostrand J, Lowe K, Mehlhorn T, Carroll S, Boonchayanant B, Löffler F E, Watson D, Kemner K M, Zhou J, Kitanidis P K, Kostka J E, Jardine P M and Criddle C (2010) Effects of nitrate on the stability of uranium in a bio-reduced region of the subsoil. *Environ. Sci. Technol.*, 44, 5104–5111.
- Yoshida S, Muramatsu Y, Tagami K, Uchida S, Ban-nai T, Yonehara H and Sahoo S (2000) Concentrations of uranium and ratios in soil and plant samples collected around the uranium conversion building in the JCO campus. *Journal of Environmental Radioactivity* 50,161-172.
- Zavodska L, Kosorinova E, Skerbakova L and Lesny J (2019) Environmental chemistry of uranium. HU ISSN 1418-7108: HEJ Manuscript no.: ENV-081221-A.
<http://heja.szif.hu/ENV/ENV-081221-A/env081221a.pdf>, zuletzt besucht am 12.10.2019.
- Zhang L and Van Gestel, C A M (2019) Effect of ageing and chemical form on the bioavailability and toxicity of Pb to the survival and reproduction of the soil invertebrate *Enchytraeus crypticus*. *Science of the Total Environment* 664, 975-983.
- ZVerkV (2011) Verordnung über Anforderungen an Zusatzstoffe und das Inverkehrbringen von Zusatzstoffen für technologische Zwecke (Zusatzstoff-Verkehrsverordnung – ZVerkV) vom 29.01.1998, zuletzt geändert durch Art. 2 V v. 28.3.2011.
- ZZuLV (2012) Verordnung über die Zulassung von Zusatzstoffen zu Lebensmitteln zu technologischen Zwecken (Zusatzstoff-Zulassungsverordnung – ZZuLV) vom 29. Januar 1998, zuletzt geändert durch Art. 3 V v. 21.5.2012.

9 Anhang

Des großen Umfangs der Originaldaten wegen werden dieser Arbeit die grundlegenden Originaldaten in elektronischer Form auf DVD als SPSS bzw. PDF Dateien beigegeben. Die Rohdaten der Dünge-, Futter- und Nahrungsmittelphosphate sind in der Datei "P Quellen 04102019.sav", Dateistruktur und Variablenbeschreibungen finden sich in Tabelle 1 (Anhang) zusammengestellt, die des Gefäßversuches mit U-Isotopen in der Datei "U-Isotopen Experiment 04102019.sav", Dateistruktur und Variablenbeschreibungen im Anhang.

Die Dateien wurden mit dem Programm:



geschrieben.

Die Rohdaten des Auswaschungsversuches mit U-Isotopen sind als



Datei in dem File " U Auswaschungsexperiment 04102019.pdf" verfügbar.

Haftungsausschluss

Die in der Arbeit „Ein Beitrag zur Gefährdungsabschätzung der Kontamination der Nahrungskette durch Uran aus phosphorhaltigen Düngemitteln, Nahrungsmittel und Futterzusätzen“ verwendeten Analysendaten sind Eigentum des Institutes für Pflanzenbau und Bodenkunde des Julius-Kühn-Institutes – Bundesforschungsinstitut für Kulturpflanzen (JKI) in Braunschweig, nachfolgend „Institut“ genannt. Alle durchgeführten Analysen wurden mit größter Sorgfalt unter Beachtung der Regeln "Guter Laborpraxis" (GLP) erstellt, weiterverarbeitet und interpretiert. Es besteht keinerlei Gewähr für die Daten und Haftungsansprüche, welche sich auf Schäden materieller oder ideeller Art beziehen, die durch

die Nutzung oder Nichtnutzung der Daten bzw. durch die Nutzung fehlerhafter und unvollständiger Informationen verursacht wurden, sofern seitens des Instituts bzw. der Autorin kein nachweislich vorsätzliches oder grob fahrlässiges Verschulden vorliegt. Das Institut und die Autorin haben keine Verantwortlichkeit für aus den Daten gezogenen Schlüsse bzw. Herstellerinteressen.

Lebenslauf

| | |
|-------------------------|---|
| Name: | Heike Windmann, geb. Schulz-Gebhardt |
| Geburtsdatum: | 05. Oktober 1963 in Herzberg / Harz |
| Schule: | Abitur 1983 Christian-von-Dohm-Gymnasium in Goslar |
| Studium: | 10/83 - 1989 Humanmedizin an der Universität Göttingen |
| Weiterbildung: | 1990-1998 Ärztin im Praktikum und Weiterbildung zur Fachärztin der Inneren Medizin im Kreiskrankenhaus Goslar Erwerb der Zusatzbezeichnung Rettungsmedizin 1998 Einsätze auf den Philippinen und in Nairobi mit der Organisation "German Doctors" 2019 Erwerb Zusatzbezeichnung Palliativmedizin |
| Berufstätigkeit: | Januar 1999 bis heute Tätigkeit in eigener Praxis als hausärztliche Internistin in Goslar seit 2011 Tätigkeit als freie wissenschaftliche Mitarbeiterin von Prof. Dr. Ewald Schnug, Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde des JKI Braunschweig (mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit befasst) |